

Über siloxan-isostere Al-O-P-Verbindungen

Alfons Hastreiter

ÜBER SILOXAN-ISOSTERE Al-O-P-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

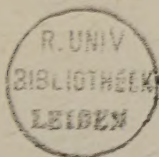
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Alfons Hastreiter

aus

Regensburg

Mai 1959

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1959

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1957 bis Januar 1959 im Institut für anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg

bitte ich für mannigfache Anregungen, sowie für die gewährte materielle Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen zu dürfen.

Inhaltsübersicht

<u>A. Aufgabenstellung</u>	Seite
<u>B. Beschreibung der Ergebnisse</u>	
<u>I. Addition von Phosphoroxkörpern X_3PO an Aluminiumchlorid $AlCl_3$</u>	<u>1</u>
1) Einleitung	1
2) Addition von Trimethylphosphinoxid $(CH_3)_3PO$	
an Aluminiumchlorid $AlCl_3$	7
a) Allgemeines	7
b) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(CH_3)_3 = 1 : 1$	7
c) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(CH_3)_3 = 2 : 1$	8
d) Additionsmechanismus	9
α) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(CH_3)_3 = 1 : 1.2$	9
β) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(CH_3)_3 = 1 : 2$	9
γ) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(CH_3)_3 = 1 : 10$	10
δ) Zusammenfassung von 2, d	10
3) Addition von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid $OP(N(C_2H_5)_2)_3$	
an Aluminiumchlorid $AlCl_3$	12
a) Allgemeines	12
b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(N(C_2H_5)_2)_3 = 1 : 1$	12
c) Umsetzung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid mit Aluminiumchlorid	13
α) im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(N(C_2H_5)_2)_3 = 2 : 1$	13
β) im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(N(C_2H_5)_2)_3 = 1 : 2$	13
4) Addition von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid $OPN(C_2H_5)_2Cl_2$ an Aluminiumchlorid $AlCl_3$	14
a) Allgemeines	14
b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid mit Aluminiumchlorid	14
α) im Molverhältnis $AlCl_3 : OPN(C_2H_5)_2Cl_2 = 1 : 1$	14
β) im Molverhältnis $AlCl_3 : OPN(C_2H_5)_2Cl_2 = 2 : 1$	15
γ) im Molverhältnis $AlCl_3 : OPN(C_2H_5)_2Cl_2 = 1 : 2$	15
c) Thermisches Verhalten des Adduktes $AlCl_3 \cdot 1.5 OPN(C_2H_5)_2Cl_2$	15

5) Addition von o-Phosphorsäure-trimethylester OP(OCH ₃) ₃ an Aluminiumchlorid AlCl ₃	16
a) Allgemeines	16
b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-trimethylester mit Aluminiumchlorid	17
α) im Molverhältnis AlCl ₃ : OP(OCH ₃) ₃ = 1 : 1	17
β) im Molverhältnis AlCl ₃ : OP(OCH ₃) ₃ = 2 : 1	19
γ) im Molverhältnis AlCl ₃ : OP(OCH ₃) ₃ = 1 : 2	20
6) Addition von o-Phosphorsäure OP(OH) ₃ an Aluminiumchlorid AlCl ₃	20
a) Allgemeines	20
b) Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis AlCl ₃ : OP(OH) ₃ = 1 : 1	21
c) Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis AlCl ₃ : OP(OH) ₃ = 1.5 : 1	22
7) Diskussion	24
 <u>II. Verhalten von Aluminiumwasserstoff AlH₃</u>	
gegenüber Phosphortrichlorid PCl ₃	28
1) Einleitung	28
2) Allgemeines	29
3) Umsetzung von Aluminiumwasserstoff AlH ₃ mit Phosphortrichlorid PCl ₃ im Molverhältnis AlH ₃ : PCl ₃ = 1 : 1	29
4) Umsetzung von Aluminiumwasserstoff AlH ₃ mit Phosphoroxychlorid POCl ₃ und von Lithiumalanat LiAlH ₄ mit Phosphortrichlorid PCl ₃ und Phosphoroxychlorid POCl ₃	31
 <u>C. Beschreibung der Versuche</u>	
<u>I. Versuche zur Addition von Phosphoroxkörpern X₃PO</u>	
an Aluminiumchlorid AlCl ₃	33
1) Beschreibung der Analysenverfahren	33
2) Darstellung der Ausgangsmaterialien	34
a) Reinigung von Phosphoroxtrichlorid POCl ₃	34
b) Darstellung von Trimethylphosphinoxid OP(CH ₃) ₃	34
3) Addition von Trimethylphosphinoxid OP(CH ₃) ₃ an Aluminiumchlorid AlCl ₃	35
Versuch 1: Darstellung der Verbindung AlCl ₃ · OP(CH ₃) ₃	35
Versuch 2: Umsetzung von AlCl ₃ mit OP(CH ₃) ₃ im Molverhält- nis AlCl ₃ : OP(CH ₃) ₃ = 2 : 1	36

Versuch 3:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	37
Versuch 4:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 2.0 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	38
Versuch 5:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 3.0 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	38
Versuch 6:	Thermisches Verhalten der Additionsverbindungen	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$ und	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	39
4)	Addition von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid	
	$\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3	40
Versuch 7:	Darstellung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid . . .	40
Versuch 8:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$	41
Versuch 9:	Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ im	
	Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3 = 2 : 1$	42
Versuch 10:	Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ im	
	Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3 = 1 : 2$	43
5)	Addition von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid	
	$\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ an Aluminiumchlorid AlCl_3	43
Versuch 11:	Darstellung von o-Phosphorsäurediäthylamid-	
	dichlorid	43
Versuch 12:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	44
Versuch 13:	Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ im	
	Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 2 : 1$	45
Versuch 14:	Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ im	
	Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 1 : 2$	46
Versuch 15:	Thermisches Verhalten von	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	46
6)	Addition von o-Phosphorsäure-trimethylester $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$	
	an Aluminiumchlorid AlCl_3	47
Versuch 16:	Darstellung von o-Phosphorsäure-	
	trimethylester	47
Versuch 17:	Darstellung der Verbindung	
	$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{OCH}_3)_3$	48
Versuch 18:	Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$ im Mol-	
	verhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 2 : 1$	49

Versuch 19: Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ im Mol- verhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 1 : 2$	50
7) Addition von o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3	51
Versuch 20: Darstellung der o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$	51
Versuch 21: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OH})_3$	51
Versuch 22: Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OH})_3 = 1.5 : 1$	52

II. Verhalten von Aluminiumwasserstoff AlH_3

<u>gegenüber Phosphortrichlorid PCl_3</u>	54
1) Beschreibung der Analysenverfahren	54
2) Darstellung der Ausgangsmaterialien	54
a) Allgemeines	54
b) Darstellung von LiAlH_4	55
c) Darstellung von AlH_3	55
3) Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{PCl}_3 = 1 : 1$	56
4) Identifizierung der Reaktionsprodukte	56

C) Zusammenfassung

A. Aufgabenstellung

- I. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Si-O-Si-Gruppierung der Siloxane $X_3Si \cdot O \cdot SiX_3$ durch die Atomgruppierung Al-O-P auszutauschen. Und zwar sollten die Al-O-P-Verbindungen, die mit den Si-O-Si-Verbindungen isoster sind, durch Addition von Phosphoroxkörpern X_3PO an Aluminiumchlorid $AlCl_3$ dargestellt werden.

Es galt weiterhin, aus der Stabilität der Additionsverbindungen $X_3P \cdot O \cdot AlCl_3$

- 1) auf die Festigkeit der Al-O-P-Gruppierung in Abhängigkeit von den Substituenten X am Phosphor und
- 2) auf die Elektronendonator-Eigenschaft der verschiedenen Phosphoroxkörper X_3PO zu schliessen.

- II. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollte die Reaktion des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 mit Phosphortrichlorid PCl_3 studiert und dabei auf eine mögliche Bildung der als Halbleiter geschätzten, mit elementarem Silicium isosteren $A^{III}B^V$ -Verbindung AlP geachtet werden ($H_3Al + PCl_3 \longrightarrow H_3\bar{Al} - \overset{\uparrow}{P}Cl_3 \longrightarrow AlP + 3 HCl$).

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Addition von Phosphoroxkörpern X_3PO an Aluminiumchlorid $AlCl_3$

1. Einleitung

Ersetzt man bei den Silikonen das eine Siliciumatom der enthaltenen $Si-O-Si$ -Gruppierungen durch Aluminium, das andere durch Phosphor, so bleiben der Molekülaufbau, die Gesamtelektronenzahl und die Zahl der Valenzelektronen, gemittelt auf die Atome bezogen, unverändert. Es entfallen, wie beim Siliciumatom der Silikone auf 1 Atom Aluminium bzw. Phosphor je 14 Gesamtelektronen bzw. 4 Valenzelektronen. Da nun die Nachbildung der Silikone durch die $Al-O-P$ -Verbindungen auch hinsichtlich der Atomabstände eine besonders ähnliche ist, könnten diese Gegebenheiten in ihrer Gesamtheit dazu veranlassen, von diesen Verbindungen zumindest silikonähnliche Eigenschaften zu erwarten.

Nachdem aber die Elemente der fünften Gruppe stärker und die der dritten Gruppe schwächer elektronegativer als das Silicium sind, sind diese $Al-O-P$ -Verbindungen elektrisch asymmetrisch. Als Folge dieses stärkeren heteropolaren Charakters unterscheiden sie sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von den symmetrisch gebauten und weniger polaren Silikonen.

Eine geeignete Methode zur Darstellung der $Al-O-P$ -Verbindungen lässt sich auf eine Additionsreaktion gründen, wie sie allgemein zwischen Substanzen mit einer Elektronenlücke einerseits und Verbindungen mit freiem Elektronenpaar oder einer polarisierbaren Doppelbindung andererseits erfolgt und wie sie auch zwischen Phosphoroxkörpern und Aluminiumchlorid gemäss:



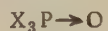
beobachtet werden kann.

Die Additionsbereitschaft des Aluminiumchlorids, verursacht durch den koordinativ ungesättigten Charakter und die Elektronenlücke am Aluminium, führt in Gegenwart geeigneter Addenden zu den verschiedensten Additionsprodukten. Die Stabilität derselben ist, vom Aluminiumchlorid aus gesehen, letztlich nur eine Frage der Donatoreigenschaft des zweiten Addenden.

Umgekehrt sind auch von den Phosphoroxkörpern eine Zahl kristallisierter Komplexe sowohl mit verschiedenen Säuren, als auch mit Halogeniden bekannt¹⁾. Weit mehr als ihre Struktur ist die Additionsfähigkeit der Phosphoroxkörper seit langem zum Gegenstand vieler Untersuchungen geworden.

¹⁾ G.M.Kosolapoff: Organophosphorus Compounds, J.Wiley u. Sons, Inc. New York 1950, Kapitel 6.

Stereochemische Überlegungen von G.N. LEWIS¹⁾ einerseits, die Werte der Dipolmessung von K.A. JENSEN²⁾ sowie der von S. SUGDEN³⁾, L.R. MORGAN und G.K. DAGHLIAN⁴⁾ berechnete Bindungs-Parachorwert von 1.6 für diverse Phosphor-oxyverbindungen andererseits, führten schliesslich zu der Auffassung, dass die Phosphinoxyde in Analogie zu den Aminoxyden mit einer semipolaren Bindung entsprechend:



zu formulieren seien.

Demgegenüber fordern G.M. PHILIPPS u.a.⁵⁾, dass allgemein bei den höheren Oxyden der Elemente der V., VI. und VII. Gruppe das dem Zentralatom benachbarte Sauerstoffatom doppelt gebunden sei.

Gestützt auf moderne theoretische Betrachtungen zog L. PAULING⁶⁾ für die tert. Phosphinoxyde einen doppelt gebundenen Sauerstoff heran, wobei er gleichzeitig auf den wahrscheinlichen und durch Resonanz stabilisierten Zwischenzustand zwischen folgenden Grenzzuständen hinwies:



(a)

(b)

Mit der Möglichkeit, dass der Phosphor, wie aus Formel (b) entnehmbar, zur Aufnahme eines fünften Elektronendubletts befähigt ist, konnte man allerdings erst rechnen, seit G. WITTIG^{7) 8)} die Synthese von Alkyl- und Aryl-Verbindungen des fünfwertigen Phosphors, Arsens und Antimons gelungen war. Es bestand kein Zweifel, dass diese pentasubstituierten Verbindungen, wie z.B. Pentaphenylphosphor $(C_6H_5)_5P$, homöopolar gebaut sind und dass die fünf Liganden am Zentralatom im Zuge der Valenzschalenaufweitung ein Elektronendezett ausbilden.

1) G.N. Lewis: Valence and Structure of Atoms and Molecules, New York, Reinhold 1923.

2) K.A. Jensen: Z. anorg. Chem. 250, 268 (1943).

3) S. Sugden: J.C.S. 1927, 1173 (s.a.S. Sugden u.a.: J.C.S. 127, 1525 (1925)).

4) L.R. Morgan und G.K. Daghljan: J.A.C.S. 33, 672 (1911).

5) G.M. Philipps, J.S. Hunter und L.E. Sutton: J.C.S. 1945, 146.

6) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York, Cornell University Press 1948.

7) G. Wittig und M.H. Wetterling: Ann. 557, 193 (1947).

8) G. Wittig und M. Rieber: Ann. 562, 177 (1949).

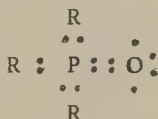
In diesen Verbindungen, wie auch im Phosphorpentachlorid PCl_5 und Phosphor-pentabromid PBr_5 liegt der Phosphor nach J.R. van WAZER¹⁾ in Übereinstimmung mit der trigonalen bipyramidalen Symmetrie dieser Verbindungen als ein sp^3d -Bastard vor.

Werden zwei der fünf einwertigen Substituenten durch einen zweiwertigen Liganden ersetzt, so ändert sich mit der Symmetrie zwangsläufig auch der energetische Zustand des Zentralatoms der Verbindung.

Für den Phosphor in den tert. Phosphinoxyden X_3PO ergibt sich entsprechend ihrer tetragonalen Symmetrie die Form eines sp^3 -Bastards.

J.R. van WAZER nimmt dabei an, dass der noch vorhandene π -Charakter der vier Bindungen, die um das Phosphoratom angeordnet sind, bevorzugt in der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppierung lokalisiert ist. Folglich wird die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung etwas mehr an π -Bindungscharakter besitzen, als man allgemein bei einer π -Bindung pro σ -Bindung erwarten kann.

Die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung besitzt also zumindest gleichviel, wenn nicht sogar mehr Mehrfachbindungscharakter als die Carbonylgruppe $\text{C}=\text{O}$ in den Aldehyden und Ketonen, entsprechend folgender Struktur:



Allein die Grösse dieses prozentischen Gehaltes an Mehrfachbindung ist es schliesslich, die die Donatoreigenschaft des Phosphoroxykörpers bestimmt.

Für die Richtigkeit der obigen R_3PO -Struktur sprechen die von L.O. BROCKWAY und J.Y. BEACH²⁾ sowie von H.D. SPRINGALL und L.O. BROCKWAY³⁾ als auch von L.E. SUTTON⁴⁾ mittels Elektronenrefraktionsmessungen an Phosphor-oxihalogeniden vermessenen Bindungsabstände. Der Wert für die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung mit 1.55 Å liegt unter dem berechneten Wert von 1.76 Å für eine $\text{P}-\text{O}$ -Einfach-

¹⁾ J.R. von Wazer: Phosphorus and its Compounds, Band I
Interscience Publishers, INC., New York 1958.

(s.a. N.V. Sidgwick: The Chemical Elements and their Compounds,
Oxford, At The Clarendon Press 1950).

²⁾ L.O. Brockway und J.Y. Beach: J.A.C.S. 60, 1836 (1938).

³⁾ H.D. Springall und L.O. Brockway: J.A.C.S. 60, 996 (1938).

⁴⁾ L.E. Sutton: Annual Reports 37, 54 (1940). J.C.S. 1940, 554.

bindung, entsprechend dem allgemeinen Phänomen, dass abnorm starke Bindungen abnorm kurze Abstände ergeben. Desgleichen deuten die von F.R. BICHOWSKY und F.D. ROSSINI¹⁾ stammenden thermochemischen Daten einiger Phosphoroxyverbindungen, wie auch deren Raman-²⁾, Ultraviolett-³⁾ und Mikrowellenspektren⁴⁾ auf die oben angegebene Struktur.

Trotz der Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen den Phosphin- und Aminoxyden, die, wie bekannt, in ursächlichem Zusammenhang mit den verschiedenen hohen Kovalenzgrenzwerten 6 und 4 der Zentralatome Phosphor und Stickstoff stehen, besitzen beide Verbindungskörper die gemeinsame Eigenschaft, in Gegenwart von Substanzen mit Elektronenlücken als Elektronendonatoren wirksam zu sein. Die Additionsreaktionen verlaufen meistens bei normaler Temperatur und exotherm, während vergleichsweise die Phosphine trotz ihres freien Elektronenpaares, mit den gleichen Addenden zusammengebracht, nach R. HÖLTJE und F. MEYER⁵⁾ erst bei 70-100°C zu den entsprechenden Addukten führen.

Das Trimethylaminoxid $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, von welchem mit SO_2 , SO_3 und BF_3 seit langem stabile Additionsprodukte dargestellt und untersucht worden sind⁶⁻⁸⁾, ersetzten A.B. BURG und W.E. McKEE⁹⁾ durch Trimethylphosphinoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$.

Die Gegenüberstellung der thermischen Beständigkeiten der Addukte dieser Verbindungen ergab, dass

- 1) die tert. Phosphinoxyde im Vergleich zu den tert. Aminoxyden weit schwächere Elektronendonatoren sind, dass aber
- 2) der bekannt basenstarke Effekt der Alkylgruppen die Additionsfähigkeit der Phosphinoxyde gross genug werden lässt, um noch recht stabile Addukte entstehen zu lassen.

Für die Additionsreaktion lässt sich aus der carbonyl-analogen Struktur der tert. Phosphinoxyde folgern, dass diese, wie bei den Anlagerungsreaktionen der Aldehyde und Ketone, an der aufgerichteten Doppelbindung einsetzt. Im Falle der Addukte mit Salzen tritt der Sauerstoff ohne Zweifel in die Koordinationssphäre des Metallatoms des Salzes ein. Die hierdurch ausgelöste sterische Veränderung bleibt nach J.R. van WAZER ohne Einfluss auf den energetischen Zustand des Zentralatoms.

-
- 1) F.R. Bichowsky und F.D. Rossini: The Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold, New York (1936).
 - 2) M.L. Delwaulle und F. Francois: J.Chim.Phys. 46, 87 (1949).
 - 3) P.N. Ghosh, R. Trambarulo und W. Gordy: Phys.Rev. 87, 172 (1952).
 - 4) C.M. Johnson, R. Trambarulo und W. Gordy: Phys.Rev. 84, 1178 (1951).
 - 5) R. Höltje und F. Meyer: Z.anorg.Chem. 190, 241 (1930); 197, 93 (1931).
 - 6) A.B. Burg: J.A.C.S. 65, 1692 (1943).
 - 7) A.B. Burg und J.H. Bickerton: J.A.C.S. 67, 2261 (1945).
 - 8) H.Z. Lecher und W.B. Hardy: J.A.C.S. 70, 3789 (1948).
 - 9) A.B. Burg und W.E. McKee: J.A.C.S. 73, 4590 (1954).

Es kommt zu keiner Benützung der 3d-Schale, wie es z.B. der von F.G. MANN¹⁾ stammende Vorschlag einer sp^3d -Struktur für den Phosphor dieser Addukte in sich schliesst, wenngleich es im Falle von Antimon und vielleicht sogar auch für Arsen als Zentralatome möglich wäre.

Mitverantwortlich für Bildung und Stabilität der Addukte ist die Polarität der $P=O$ -Doppelbindung. Sie ist das Resultat der Ladungstrennung und besitzt im "ionischen Charakter" der Bindung eine Masszahl.

Für die Abhängigkeit des ionischen Charakters einer Bindung von der Differenz der Elektronegativitäten der Atome entwickelten B.P. DAILEY und C.H. TOWNES^{2) 3)}, sowie W. GORDY⁴⁾ auf Grund von Kernquadrupolmoment-Messungen folgendes Diagramm:

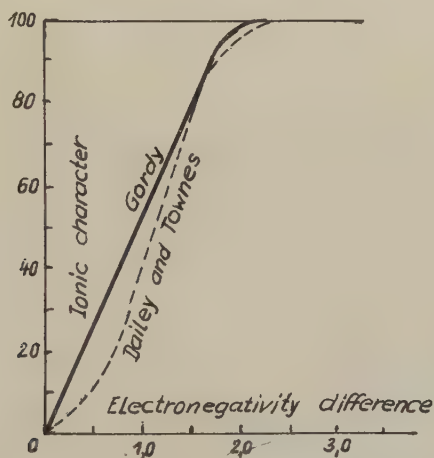


Abb. 1

Der ionische Charakter von Einfachbindungen zweiatomiger Halogenide in Abhängigkeit von der Differenz der Elektronegativitäten der gebundenen Atome.

Diese graphische Darstellung stützt sich ausschliesslich auf zweiatomige Moleküle mit einer Einfachbindung und ergibt für die $P-O$ -Einfachbindung mit der Elektronegativitätsdifferenz von 1,4 einen 70proz. ionischen Charakter. Auf die Phosphoroxkörper übertragen, wird durch den in diesen Molekülen anwesenden

¹⁾ F.G. Mann: J.C.S. 1945, 65.

²⁾ B.P. Dailey und C.H. Townes: J.Chem.Phys. 23, 118 (1955).

³⁾ B.P. Dailey: Disc.Farad.Soc. 19, 255, 274 (1955).

⁴⁾ W. Gordy: Disc.Farad.Soc. 19, 14 (1955).

π -Bindungscharakter und den damit verbundenen "Feedback-Mechanismus"

- 1) die Ladungsdifferenz zwischen den Atomen Phosphor und Sauerstoff verringert und
- 2) als Folge davon der ionische Charakter der P=O-Bindung beträchtlich reduziert.

Ein ungefähres Mass für den Verlust an ionischem Charakter verspricht eine von L. PAULING¹⁾ stammende angenäherte numerische Behandlung zu liefern. Demnach werden auf Grund des erwähnten "Feedback-Mechanismus" $\frac{3}{4}$ des aus dem Diagramm ableitbaren 70proz. ionischen Charakters neutralisiert. Da jedoch in diesem Betrag der induktive Effekt der Liganden unberücksichtigt bleibt, besitzt diese Betrachtung für die Phosphinoxyde nur unvollkommenen Wert.

Qualitative Aussagen über die Negativität des Sauerstoffatoms verschiedener Phosphoroxkörper lassen sich hingegen aus einer Mitteilung von E. HALPER u.a.²⁾ ableiten. Verfasser berichten über Infrarotspektren von Wasserstoffbindungen, die sich als Folge der Wechselwirkung zwischen den negativen Sauerstoffatomen von POCl_3 , $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{PO}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ einerseits und Chloroform (als Lösungsmittel) andererseits ergeben und vermessen lassen. Aus der verschiedenen grossen Verschiebung der P-O-Banden folgt für diese Wasserstoffbindung folgende Reihe abnehmender Bindungsstärke:



Daraus ergibt sich, dass

- 1) der Sauerstoff der Phosphoroxkörper eine veränderliche negative Ladung besitzt,
- 2) die Polarität der P=O-Doppelbindung gemäss dem induktiven Effekt der Liganden mit zunehmender Elektronegativität der Ligandatome abnimmt.

Diese bemerkenswerte Parallelität der Wasserstoffbindung mit der Donatoreigenschaft der Phosphinoxyde ist ganz offensichtlich und stellt allein von sich aus die Aufgabe, den Einfluss verschiedener Liganden auf die Polarität der P-O-Gruppe an Hand entsprechender Additionsverbindungen zu studieren.

Im Zusammenhang mit der Nachbildung der Si-O-Si-Gruppierung in den Silikonen durch die Atomgruppierung Al-O-P wurde Aluminiumchlorid AlCl_3 mit folgenden Phosphoroxkörpern zur Reaktion gebracht:

¹⁾ L. Pauling: J.Phys.Chem. 56, 361 (1952).

²⁾ E. Halper, J. Bouck, H. Finegold und J. Goldenson: J.A.C.S. 77, 4472 (1955).

Trimethylphosphinoxid	$\text{OP}(\text{CH}_3)_3$
o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid	$\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$
o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid	$\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
o-Phosphorsäure-trimethylester	$\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$
o-Phosphorsäure	$\text{OP}(\text{OH})_3$

Mit dem gleichen Ziel setzte E. AMBERGER¹⁾ Aluminiumchlorid AlCl_3 mit Phosphoroxychlorid POCl_3 um.

Aus dem thermischen Verhalten und der molekularen Zusammensetzung der erhaltenen Additionsverbindungen sollte der Einfluss, den die Liganden der einzelnen Phosphoroxyverbindungen auf Grund ihrer unterschiedlich grossen induktiven Effekte auf die Polarität und damit die Donatoreigenschaft der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe ausüben, untersucht werden.

2. Addition von Trimethylphosphinoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ an Aluminiumchlorid AlCl_3

a) Allgemeines

Aus der Stellung der Elemente Kohlenstoff und Phosphor im Periodensystem und den Elektronegativitäten von 2.5 für C und 2.1 für P folgt, dass beide Elemente Verbindungsformen mit kovalenter Bindung bevorzugen. Im Falle des Trimethylphosphinoxids erfolgt mit der Einführung der Methylgruppen eine weitgehende Annäherung der Elektronegativitäten der Liganden an die des Zentralatoms. Demzufolge darf die Gruppierung $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ wegen der gleich grossen Negativitäten für P und CH_3 von 2.1 bzw. 2.0 (nach L. PAULING) als nahezu homöopolar angesehen werden. Es spricht also nichts dagegen, dass im Trimethylphosphinoxid die $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung mindestens den theoretisch berechenbaren maximalen Prozentgehalt an ionischen Charakter (17.5%) besitzt und hieraus eine maximale Donatoreigenschaft zu erwarten sei.

b) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1$

Lässt man zu 2.5 ml einer 2.096molaren abs. chloroformischen Lösung von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ 20 ml einer 0.262 molaren tetrahydrofuranischen AlCl_3 -Lösung langsam zutropfen, so erhält man nach anfänglicher Trübung und Niederschlagsbildung gegen Ende des Zutropfens eine klare hellgelbe Lösung. Daraus lässt sich mit abs. Äther ein Kristallisat fallen. Die Analyse desselben ergab:

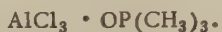
¹⁾ E. Amberger: Diplomarbeit, München (1954).

gef.: 11.91% Al; 47.20% Cl; 13.77% P; 15.93% C; 4.39% H; 6.80% O;
ber.: 11.97% Al; 47.18% Cl; 13.74% P; 15.99% C; 4.03% H; 7.09% O;

entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} : \text{Cl} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1.0 : 1.0 : 3.0 : 3.0 : 9.7 : 1.0$$

folgt für die Additionsverbindung die Formel:



Das Addukt fällt mit einer Ausbeute von 82-84% d.Th. (bez. auf die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$) an und ist mit der Verbindung $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ isoster; sie lässt sich im Hochvakuum bei 230-250°C aus einem Al-Block mit 75-80% Ausbeute (bez. auf die eingesetzte Menge) destillieren.

Der Schmelzpunkt beträgt 164.0°C. In Nitrobenzol gelöst, liegt die Verbindung in der monomolekularen Form vor.

MG: gef. 229.2 (ber. 225.42).

(Versuch 1, S. 35).

c) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid
im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 2 : 1$

Im Falle eines Überschusses an Aluminiumchlorid ändert sich nichts an Reaktionsverlauf, Ausbeute und Analyse des Produktes, welches wie im vorher beschriebenen Falle durch Ausfällen mit Äther erhalten werden kann. Dem Mehrgehalt an Aluminiumchlorid in der entstehenden Lösung zufolge ist mehr Fällungsmittel erforderlich.

Bei einem Umsatz von 3.78 mmol AlCl_3 in 15 ml THF mit 1.89 mmol $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ in 1.5 ml CHCl_3 entsteht das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ mit einer Ausbeute von 85% d.Th. (bez. auf $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$).

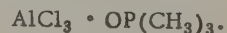
Analyse des Rohprodukts:

gef.: 12.05% Al; 46.00% Cl; 13.80% P; 16.59% C; 4.76% H; 6.80% O;
ber.: 11.97% Al; 47.18% Cl; 13.74% P; 15.99% C; 4.03% H; 7.09% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{P} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1.0 : 2.9 : 1.0 : 3.1 : 10.0 : 1.0$$

folgt in erster Näherung wieder die Formel:



(Versuch 2, S. 36).

d) Additionsmechanismus

Die Untersuchungen zeigten, dass bei Anwesenheit eines Überschusses an Trimethylphosphinoxid $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ zunächst weisse Fällungsprodukte entstehen. Zur Aufklärung des Mechanismus der Additionsreaktion wurde die Zusammensetzung dieser Produkte in Abhängigkeit vom jeweils vorherrschenden Molverhältnis untersucht.

α) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1.2$

Lässt man zu 2 ml einer 0.665molaren abs. chloroformischen Lösung von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ 10 ml einer 0.111molaren tetrahydrofuranischen AlCl_3 -Lösung zutropfen, so erhält man augenblicklich ein weisses, flockiges Fällungsprodukt. Nach Abfiltrieren unter trockener Stickstoffatmosphäre und Waschen mit wenig kaltem Äther ergab die im Vakuum getrocknete Substanz folgende Analyse:

gef.: 9.90% Al; 17.28% P; 20.24% C; 5.29% H; 38.94% Cl; 8.35% O;
ber.: 9.98% Al; 17.10% P; 19.90% C; 5.01% H; 39.17% Cl; 8.84% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} : \text{C} : \text{H} : \text{Cl} : \text{O} = 1.0 : 1.5 : 4.6 : 14.2 : 3.0 : 1.4$$

folgt für das Addukt die Formel:



Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt zwischen 190-205°C. Man beobachtet bei der Temperatur von 200°C braune Zersetzungsprodukte.

(Versuch 3, S. 37).

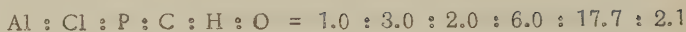
β) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 2$

Zu 2.5 ml einer 1.86molaren abs. chloroformischen Lösung von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ gibt man tropfenweise 15 ml einer 0.154molaren tetrahydrofuranischen AlCl_3 -Lösung.

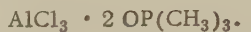
Die Ausbeute an weissem Fällungsprodukt beträgt 66% (bez. auf Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$). Die im Vakuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analyse:

gef.: 8.52% Al; 33.30% Cl; 19.39% P; 22.56% C; 5.55% H; 10.68% O;
ber.: 8.49% Al; 33.50% Cl; 19.50% P; 22.70% C; 5.72% H; 10.09% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:



folgt für das Addukt die Formel:



Diese Verbindung ist ebenfalls hygroskopisch, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt zwischen 200-210°C. Es treten bei dieser Temperatur braune Zersetzungsprodukte auf.

(Versuch 4, S. 38).

g) Umsetzung von Trimethylphosphinoxid mit Aluminiumchlorid
im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 10$

Zu 2.5 ml einer 1.48molaren abs. chloroformischen Lösung von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ gibt man tropfenweise 10 ml einer 0.037molaren tetrahydrofuranischen AlCl_3 -Lösung.

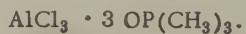
Die Ausbeute an weißem Fällungsprodukt beträgt 65% (bez. auf die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ und AlCl_3). Die im Vakuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analyse:

gef.: 6.50% Al; 25.39% Cl; 22.88% P; 25.89% C; 6.60% H; 12.74% O;
ber.: 6.56% Al; 25.80% Cl; 22.71% P; 26.39% C; 6.65% H; 11.89% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:



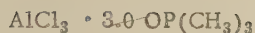
folgt für das Addukt die Formel:



Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist unscharf; bei 200-210°C verfärbt sich die schmelzende Masse infolge von Zersetzungsprodukten braun. Die Verbindung ist ebenfalls sehr hygroskopisch und unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.
(Versuch 5, S. 38).

d) Zusammenfassung von 2, d.

Nimmt man Bedacht auf die Elektronenlücke des Aluminiumchlorids AlCl_3 und die Donatoreigenschaft des Trimethylphosphinoxids $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$, so leitet sich daraus für die Addition der Addenden nur eine "normale" Bindung ab. Infolgedessen müssen bei den Addukten:



die über das Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1$ hinaus gebundenen $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ -Addenden schwächer gebunden sein. In der Tat verlieren diese Verbindungen bei der Behandlung im Hochvakuum und bei Temperaturen von $170-190^\circ\text{C}$ (Al-Block) das überschüssige Trimethylphosphinoxid als Sublimat und gehen dabei in das stabilste Addukt dieser Reihe: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ über.
(Versuch 6, S. 39).

Für die Entstehung der nach $\alpha) \beta) \gamma)$ aufgezeichneten Addukte dürfte weniger das Bestreben des Aluminiums nach Erreichen seiner höchsten Koordinationszahl 6, als vielmehr seine Eigenschaft, vierfach koordinierte Komplexstrukturen auszubilden, verantwortlich sein.

Eine diesbezügliche Erklärung könnte sich der Vorstellung bedienen, dass unter Erreichen der vom Aluminium oft angestrebten Koordinationszahl 4 durch das Trimethylphosphinoxid $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ das Chlor des Aluminiumchlorids AlCl_3 successive verdrängt wird gemäss:



Diese Vorstellung enthält allerdings die Einschränkung, dass das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$, für welches keine analoge Komplexstruktur formulierbar ist, ein Gemisch darstellt, bestehend aus gleichen Teilen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$. Diese Einschränkung besteht nicht bei Annahme einer Schalenenerweiterung des Aluminiums (vgl. S. 25).

Die entwickelten Komplexstrukturen (2), (3) und (4) unterscheiden sich deutlich voneinander in Bezug auf die Bindungsart des Halogens, welches sowohl in ionogen- wie auch in komplexgebundener Form auftreten kann. Da sich nun die Verbindungen mit den Formeln (3) und (4) und dem teilweise ionogengebundenen Cl in ihren Löslichkeiten und Stabilitäten von der Additionsverbindung mit der Formel (2) und dem ausschliesslich komplexgebundenen Cl streng unterscheidet, scheint auf Grund der offensichtlich bestehenden Zusammenhänge zwischen den Komplexstrukturen einerseits und der Löslichkeit und Stabilität der Addukte andererseits die Vorstellung von der "Verdrängungsreaktion" den tatsächlichen Verhältnissen weit mehr gerecht zu werden und an Interesse zu gewinnen.

Für die Reaktion des Trimethylphosphinoxyds mit Aluminiumchlorid gilt zusammenfassend, dass bei Zugabe von AlCl_3 zu $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$

- 1) die Addition mit der Anlagerung von 3 Mol $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ an 1 Mol AlCl_3 beginnt und
- 2) mit steigender Konzentration des AlCl_3 der molare Anteil des $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ an der Zusammensetzung des Adduktes sinkt, bis bei gleich molaren Konzentrationen die stabile Endstufe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ erreicht wird.

3. Addition von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3

a) Allgemeines

Aus der Stellung des Stickstoffs im Periodensystem der Elemente resultiert im Vergleich zu Kohlenstoff die leichtere Ionisierbarkeit neben der grösseren Elektro negativität dieses Elementes. Wenn der induktive Effekt der Diäthylamin-Liganden auf die Polarität der $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung jedoch nicht im erwarteten Masse in Erscheinung tritt, so kann das damit begründet werden, dass

- 1) durch die grösseren Liganden $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Ladungsschwerpunkte von Ligand und $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe weiter voneinander entfernt liegen.
- 2) dadurch der induktive Effekt, als einfacher elektrostatischer Effekt von der Entfernung stark abhängig, abnimmt und
- 3) durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass der ionische Charakter infolge einer Beteiligung desselben am Bindungssystem eher zu- als abnimmt.

Die daraus ableitbare grosse Donatoreigenschaft des Sauerstoffs dieser Verbindung konnte im Versuch durch Bildung einer extrem stabilen Additionsverbindung bestätigt werden.

b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3 = 1 : 1$

Zu 5 ml einer abs. ätherischen Lösung von 6.8 mMol $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ (Darstellung: Versuch 7, S. 40) gibt man tropfenweise 20 ml einer 0.34molaren abs. ätherischen AlCl_3 -Lösung. Man beobachtet neben Erwärmung ein mässig starkes Aufschäumen der Reaktionslösung. Nach vorübergehender Trübung scheidet sich ein kristalliner Niederschlag aus, der allmählich in dünne Nadeln übergeht. Dieses Produkt hatte nach dem Waschen mit abs. Äther und Trocknen im Hochvakuum bei Z.T. folgende Zusammensetzung:

gef.: 10.66% N; 36.14% C; 7.77% H; 7.75% P; 26.90% Cl; 6.81% Al; 3.97% O;
ber.: 10.60% N; 36.33% C; 7.62% H; 7.80% P; 26.81% Cl; 6.80% Al; 4.04% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{N} : \text{C} : \text{H} : \text{P} : \text{Cl} : \text{Al} : \text{O} = 3.0 : 12.0 : 30.8 : 1.0 : 3.0 : 1.0 : 1.0$$

folgt für das Addukt die Formel:

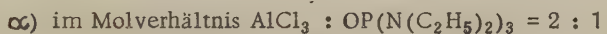


Das Addukt fällt mit einer Ausbeute von 72% d.Th. an und besitzt einen Schmelzpunkt von 140-142°C.

In Nitrobenzol gelöst, liegt es in monomolekularer Form vor.
MG: 382.9 (ber. 396.33).

Beim Erhitzen im Hochvakuum kann das Addukt bei 250-260°C aus einem Al-Block unzersetzt und praktisch quantitativ destilliert werden. Die Ausbeuten betragen dabei 94-96% (bez. auf die eingesetzte Menge).
(Versuch 8, S. 41).

c) Umsetzung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid mit Aluminiumchlorid



Im Falle eines Überschusses an Aluminiumchlorid ändert sich nichts an Reaktionsverlauf, Ausbeute und Analyse des Produktes. Bei einem Umsatz von 12 mMol AlCl_3 in 25 ml abs. Äther mit 5.98 mMol $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ entsteht das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ mit einer Ausbeute von 1628 mg = 69.0% d.Th.

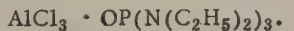
Analyse:

gef.: 35.91% C; 7.77% H; 6.72% Al; 7.83% P; 27.00% Cl;
ber.: 36.33% C; 7.62% H; 6.80% Al; 7.80% P; 26.81% Cl;

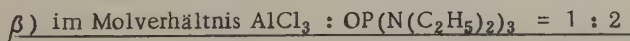
Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{C} : \text{H} : \text{Al} : \text{P} : \text{Cl} = 11.9 : 30.8 : 1.0 : 1.0 : 3.1$$

folgt für das Addukt die Formel:



(Versuch 9, S. 42).



Bei einem Überschuss an o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid entstehen nur Lösungen, aus denen weder durch Fällungsmittel noch nach Einengen definierbare Produkte isoliert werden können. (Versuch 10, S. 43).

4. Addition von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
an Aluminiumchlorid AlCl_3

a) Allgemeines

Trotz gleich grosser Elektronegativitäten der Elemente Stickstoff und Chlor weisen die Liganden Diäthylamin ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und Chlor (Cl) sehr unterschiedliche induktive Effekte auf. Als Ursache hierfür ist wohl zu erkennen, dass

- 1) die Elektronegativität des Liganden $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — in Analogie zu den Methyl-
liganden und C — kleiner sein muss als die des Stickstoffs selbst und damit
auch des Chlors,
- 2) die Ladungsschwerpunkte im Falle des Diäthylaminliganden wegen seines
grösseren Ligandvolumens weiter voneinander entfernt liegen als bei den
Chlorliganden
- 3) das Diäthylamin im Gegensatz zum Chlor sein freies Elektronenpaar dem
Bindungssystem zur Verfügung stellen kann.

Ein Austausch von zwei Diäthylamin- durch zwei Chlorliganden genügt, um die Donatoreigenschaft der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe soweit zu schwächen, dass zur Addukt-
bildung pro Mol Acceptor AlCl_3 1.5 Mol des Phosphoroxkörper $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
erforderlich sind. Gleichzeitig ist damit ein merklicher Rückgang der Stabilität
des Adduktes verknüpft.

b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid mit Aluminiumchlorid

α) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$

Zu 5 ml einer 2.56molaren abs. ätherischen Lösung von $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ (Dar-
stellung: Versuch 11, S. 43) lässt man langsam 20 ml einer 0.64molaren ätheri-
schen AlCl_3 -Lösung zutropfen. Aus der anfänglichen Trübung bildet sich gegen
Ende der Zugabe ein fein kristalliner Niederschlag. Dieser hatte nach dem Trock-
nen folgende Zusammensetzung:

gef.: 6.48% Al; 50.20% Cl; 11.10% P; 4.85% N; 17.40% C; 4.00% H; 5.97% O;
ber.: 6.44% Al; 50.85% Cl; 11.10% P; 5.02% N; 17.24% C; 3.61% H; 5.74% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{P} : \text{N} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1.0 : 5.9 : 1.5 : 1.5 : 6.1 : 16.5 : 1.5$$

folgt für das Addukt die Formel:



Das Produkt ist sehr hygroskopisch. Seine Unbeständigkeit wird allein durch den starken kampferähnlichen Geruch offensichtlich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 90-95°C. Die Ausbeute beträgt 75% d.Th. (bez. auf $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$).

Selbst im trockenen und verschlossenen Rohr bilden sich aus den anfangs kristallinen Gebilden sehr bald krümelige zerfließende Massen.

(Versuch 12, S. 44).

- β) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 2 : 1$

Bei einem Umsatz von 15 mmol AlCl_3 in 30 ml abs. Äther und 7.75 mmol $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ erhält man bei gleichbleibendem Reaktionsverlauf 1180 mg = 54.6% d.Th. (bez. auf $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$) der Additionsverbindung.

Analyse:

gef.: 6.45% Al; 49.86% Cl; 11.28% P; 17.75% C; 4.10% H;

ber.: 6.44% Al; 50.85% Cl; 11.10% P; 17.24% C; 3.61% H;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{P} : \text{C} : \text{H} = 1.0 : 5.9 : 1.5 : 6.2 : 17.0$$

folgt für das Addukt die Formel:



(Versuch 13, S. 45).

γ) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 1 : 2$

Ein Überschuss an o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid führt dagegen nur zu einer Lösung, aus der weder durch Fällungsmittel noch nach Einengen definierbare Produkte erzielt werden können.

(Versuch 14, S. 46)

c) Thermisches Verhalten des Adduktes $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

Der starke kampferähnliche Geruch, die sichtbare Veränderung des Adduktes beim Aufbewahren und die Unmöglichkeit, dasselbe in trockenem Zustand zu erhalten, deuten auf beträchtliche Instabilität hin. Unterwirft man das Addukt im Hochvakuum steigender Temperatur, so beginnt es zwischen 50-60°C zu schmelzen. Zwischen 90-100°C destilliert aus der Schmelze eine farblose klare Flüssigkeit, die auch nachher nicht wieder erstarrt.

Das Destillat ergab folgende Analyse:

gef.: 37.80% Cl; 16.28% P; 7.26% N; 25.20% C; 5.43% H; 8.03% O;
ber.: 37.32% Cl; 16.30% P; 7.37% N; 25.28% C; 5.30% H; 8.43% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Cl} : \text{P} : \text{N} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 2.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0 : 10.0 : 1.0$$

ergibt sich für das Destillat die Formel:

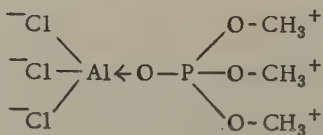


Die Ausbeute an Destillat von 65.1% (bez. auf die eingesetzte Menge Addukt; ber. 68.2%) ist ein Beweis für die quantitative Spaltung des Adduktes.
(Versuch 15, S. 46).

5. Addition von o-Phosphorsäure-trimethylester $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3

a) Allgemeines

Beim Methylester der o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ ist das Zentralatom P von 3 Methoxygruppen (OCH_3) und einem Sauerstoffatom tetraedrisch umgeben. Als Folge des basenstarken Effektes der Methylgruppen in den Methoxyl-Liganden darf mit Sicherheit damit gerechnet werden, dass sich der induktive Effekt dieser Liganden von der Elektronegativität des Donatorsauerstoffs grössenordnungsmässig merklich unterscheidet. Es wird im Zusammenhang damit auch noch die Vorstellung vertretbar, dass im gleichen Masse, wie die Elektronegativität des Methoxysauerstoffs abgeschwächt wird, sich dessen freie Elektronenpaare am Bindungssystem beteiligen werden. Während so die zur Additionsbereitschaft des Esters erforderliche Negativität am Donatorsauerstoff erreicht wird, erlangen andererseits die Methylgruppen eine entsprechend grosse positive Überschussladung. Bei der Addition des Esters an das ebenfalls polare Aluminiumchlorid gleichen sich die Ladungen von Donatorsauerstoff und Aluminium einander ab, während sich über beide Addenden gemeinsam eine Polarität dergestalt erstreckt, dass den 3 negativ geladenen Chlor- 3 positiv geladene Methyl-Liganden gemäss



gegenüberstehen.

Die damit gleichzeitig auftretende Tendenz nach Vereinigung der ungleichnamigen Ladungsträger CH_3^+ und Cl^- führt zur Abspaltung von Methylchlorid CH_3Cl . Da diese in einer der Addition unmittelbar folgenden Sekundär-Reaktion stattfindet, ist es begreiflich, dass das Anfangsprodukt unbeständig und in seiner Zusammensetzung analytisch nicht definierbar ist. Sie lässt sich jedoch aus der Analyse des konstanten Endproduktes zusammen mit dem erlittenen Substanzverlust (infolge CH_3Cl -Abspaltung) berechnen.

b) Umsetzung von o-Phosphorsäure-trimethylester mit Aluminiumchlorid

α) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 1 : 1$

Zu 5 ml einer 1.74molaren abs. ätherischen Lösung von $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ (Darstellung: Versuch 16, S. 47) gibt man unter Schütteln 15 ml einer 0.58molaren ätherischen AlCl_3 -Lösung langsam dazu. Der entstehende weisse kristalline Niederschlag zeichnet sich durch einen stechenden Geruch und fortschreitenden Gewichtsverlust aus. Sofort durchgeführte Analysen am frisch abfiltrierten Fällungsprodukt lieferten für Aluminium, Chlor und Phosphor einerseits, für Kohlenstoff und Wasserstoff andererseits einander widersprechende Werte.

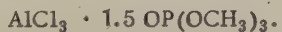
Analyse:

gef.: 8.05% Al; 31.00% Cl; 13.60% P;
ber.: 7.85% Al; 31.00% Cl; 13.50% P;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{P} = 1.0 : 3.0 : 1.5$$

folgt für das Addukt die Formel:



Andererseits spricht die Analyse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welche erst zu späterer Zeit durchgeführt werden konnte, mit den Werten:

gef.: 14.52% C; 4.45% H;
ber.: 14.60% C; 3.66% H;

und dem entsprechenden Molverhältnis:

$$\text{C} : \text{H} = 1.0 : 3.7$$

in erster Näherung für die Formel:



Der Widerspruch in den Analysen des Anfangsadduktes ist eine Folge seiner Unbeständigkeit. Durch den bei der Sekundär-Reaktion eintretenden Verlust an CH_3Cl nehmen, wie befunden, die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff mit der Zeit ab.

Wie die Untersuchung zeigt, spaltet das Anfangsaddukt bei einer Behandlung im Hochvakuum und der Temperatur von $150-190^\circ\text{C}$ (Al-Block) Chlor vollständig ab, während Kohlenstoff und Wasserstoff nur bis zu einem Grenzwert abnehmen. Gleichzeitig steigen die Werte für Aluminium und Phosphor ebenfalls bis zu einem Endwert.

Das Produkt wurde während der thermischen Behandlung analytisch verfolgt und hatte

nach Behandlung	folgende Zusammensetzung				
	Al%	P%	Cl%	C%	H%
Absaugen und Waschen mit Äther	8.05	13.60	31.00	15.23	4.30
Vakuum der Wasserstrahlpumpe	8.45	14.97	27.70	14.97	4.43
Hochvakuum bei Z.T.	9.20	17.82	- -	10.41	4.62
Hochvakuum bei $150-190^\circ\text{C}$	14.10	23.90	- -	8.96	2.70

Dieser Befund spricht dafür, dass

- 1) das gesamte Chlor als Methylchlorid abgespalten wird, und
- 2) das Anfangsprodukt mehr Methylgruppen enthalten muss, als dem abgespaltenen Methylchlorid entspricht.

Aus der Analyse des Endproduktes:

gef.: 14.10% Al; 23.90% P; 9.30% C; 2.70% H; 50.00% O;

ber.: 14.05% Al; 24.20% P; 9.36% C; 2.30% H; 50.09% O;

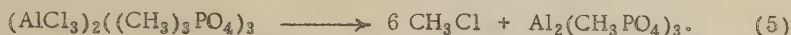
folgt das Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 2.0 : 3.0 : 3.0 : 10.3 : 12.0$$

Daraus ergibt sich die Formel:



Unter Berücksichtigung des absplaltbaren Methylchlorids folgt für die Reaktion die Gleichung:



Der infolge CH_3Cl -Abspaltung auftretende Substanzverlust betrug in einem Falle 41% und stimmt mit den theoretischen Wert von 45.4% noch gut überein, wenn man die Unbeständigkeit des Adduktes berücksichtigt.

Das Anfangsaddukt fällt mit einer Ausbeute von 82.5% an (bezogen auf $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$; es besitzt wie das Endprodukt weder einen Schmelz- noch Sublimationspunkt. Das Endprodukt ist noch bis 250°C und Hochvakuum beständig. Bemerkenswert ist seine schwere Verbrennbarkeit. (Versuch 17, S. 48).

β) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 2 : 1$

Bei einem Überschuss an Aluminiumchlorid ändert sich am Reaktionsverlauf, an der Analyse und an der Beständigkeit des Adduktes nichts. Die Ausbeute beträgt dagegen nur 44.4% d.Th. (bezogen auf $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$).

Aus der Analyse des Anfangsadduktes:

gef.: 7.88% Al; 29.80% Cl; 13.85% P;
ber.: 7.85% Al; 31.00% Cl; 13.50% P;

folgt das Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{P} = 1.0 : 2.9 : 1.5$$

Daraus ergibt sich die Formel:



Das nach Behandlung im Hochvakuum bei $150-180^\circ\text{C}$ zurückbleibende spröde und weisse Produkt lieferte die Analyse:

gef.: 13.79% Al; 24.42% P; 8.37% C; 3.06% H; 50.36% O;
ber.: 14.05% Al; 24.20% P; 9.36% C; 2.30% H; 50.09% O;

Aus dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 2.0 : 3.0 : 2.5 : 11.5 : 12.1$$

ergibt sich in erster Näherung wieder die Formel:



(Versuch 18, S. 49).

g) im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OCH}_3)_3 = 1 : 2$

Bei einem Überschuss an o-Phosphorsäure-trimethylester $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ erhält man eine zweiphasige Lösung. Aus der unteren zähflüssigen Phase bekommt man nach Abtreiben des Lösungsmittels im Vakuum einen schaumig voluminösen hellgelben Rückstand, der zunächst den ganzen Kolbeninhalt ausfüllt. Schon nach kurzer Zeit fällt dieser in sich zusammen, und es bleibt eine viskose Flüssigkeit zurück, aus der kein definierbares Produkt erhalten werden konnte.

Die Untersuchung der oberen leicht beweglichen Phase blieb ohne Erfolg. (Versuch 19, S. 50).

6. Addition von o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3

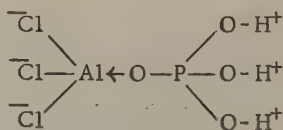
a) Allgemeines

Aus den vermessenen Atomabständen der krist. o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ von 1.52 Å für die $\text{P}=\text{O}$ - und 1.57 bzw. 1.58 Å für die $\text{P}-\text{OH}$ -Bindung und aus der von S. FURBERG ¹⁾, sowie von I.P. SMITH und W.C. BROWN ²⁾ berechneten Elektronendichteverteilung, wonach an den gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen dem Phosphor und den Sauerstoffatomen kein Verlust stattfindet, ergibt sich, dass sowohl Abstände, wie auch Elektronegativitäten der vier "Liganden" grössenordnungsmässig einander sehr ähnlich sind.

Obwohl also die Elektronen des Zentralatoms von den vier "Liganden" nahezu gleich stark beansprucht werden, überrascht aber die Additionsfähigkeit der o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ nicht, wenn man bedenkt, dass

- 1) auf Grund des, wenn auch kleinen, Mehrgehaltes an π -Bindungscharakter der $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung der isolierte Sauerstoff noch genügend Negativität besitzt und
- 2) durch die Beteiligung der freien Elektronenpaare des Hydroxylsauerstoffs am Bindungssystem die Donatorkraft der o-Phosphorsäure sicherlich erhöht wird.

Das auch hier zunächst entstehende Addukt wird die bereits beim Ester-Addukt erörterten charakteristischen Eigenschaften wie Polarität und Unbeständigkeit in noch ausgeprägterem Mass besitzen.



¹⁾ S. Furberg: Acta chem.Scand. 9, 1557 (1955).

²⁾ I.P. Smith und W.C. Brown: J.A.C.S. 77, 2728 (1955).

Da die Entfernung der ungleich geladenen Liganden H^+ und Cl^- voneinander wegen des im Vergleich zum CH_3^+ kleineren Wasserstoffs kürzer ist, nimmt die Neigung zur Vereinigung der Liganden H^+ und Cl^- zum HCl und damit die Geschwindigkeit der Sekundär-Reaktion zu. Somit wird das Anfangs-Addukt weit unbeständiger sein als das entsprechende Ester-Addukt. Wie dort, so ist auch hier die ursprüngliche Zusammensetzung analytisch nicht definierbar. Erst aus den analytisch konstantem Endprodukt kann, zusammen mit dem erlittenen Substanzverlust, die Zusammensetzung des Anfangs-Adduktes berechnet werden.

b) Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid
im Molverhältnis $AlCl_3 : OP(OH)_3 = 1 : 1$

Lässt man zu 5 ml einer 0.76molaren abs. ätherischen Lösung von $OP(OH)_3$ (Darstellung: Versuch 20, S. 51) 10 ml einer 0.38molaren ätherischen $AlCl_3$ -Lösung zutropfen, so erhält man nach anfänglicher Trübung einen grobkristallinen Niederschlag. Dieser besitzt einen stechenden Geruch und zeigt fortschreitenden Gewichtsverlust auf. Aus der am frisch abfiltrierten Produkt sofort durchgeführten Analyse:

gef.: 9.86% Al; 16.96% P; 10.00 - 18.00% Cl schwankend;
 ber.: 9.66% Al; 16.50% P; 37.98% Cl

mit dem Molverhältnis:

$$Al : P = 1.0 : 1.5$$

folgt, ungeachtet des zu kleinen Chlorgehaltes, die Formel:



Die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Chlor-Werten sind eine Folge der während der analytischen Bestimmungen unaufhaltbaren, fortschreitenden HCl -Abspaltung, so dass nur 35-45% des ursprünglich vorhandenen Chlors nachweisbar bleiben. Für die so zum Ausdruck kommende vermehrte HCl -Abspaltung bei der Chlorbestimmung spricht auch die beobachtete heftige Reaktion des Adduktes mit Wasser, bei der es unter Zischen und Entweichen von HCl -Nebeln in Lösung geht.

Die Verbindung wurde verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt und dabei analytisch verfolgt. Sie hatte nach

Behandlung	folgende Zusammensetzung		
	Al%	Cl%	P%
Absaugen und Waschen mit Äther	9.86	16.65	16.96
Vakuum der Wasserstrahlpumpe — 30 Min.	13.40	6.65	19.26
Hochvakuum bei Z.T.	15.90	Spuren	26.95
Hochvakuum bis 150° C	16.00	"	27.26

Aus der Analyse des Endproduktes:

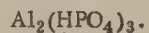
gef.: 16.00% Al; 27.26% P;

ber.: 15.79% Al; 27.10% P;

folgt das Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} = 2.0 : 3.0$$

und daraus die Formel:



Unter Berücksichtigung des abspaltbaren Chlorwasserstoffs ergibt sich für die Reaktion die Gleichung:



Der infolge HCl-Abspaltung auftretende Substanzverlust von 36.2% stimmt mit dem berechneten Wert von 39.2% noch gut überein, wenn man die Unbeständigkeit des Adduktes berücksichtigt.

Das Anfangsaddukt entsteht mit 85% Ausbeute (bezogen auf $\text{OP}(\text{OH})_3$) und besitzt wie das Endprodukt weder einen Schmelz- noch Sublimationspunkt. (Versuch 21, S. 51).

c) Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid
im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OH})_3 = 1.5 : 1$

Lässt man zu 5 ml einer 0.436molaren abs. ätherischen Lösung von $\text{OP}(\text{OH})_3$ 10 ml einer 0.3molaren ätherischen AlCl_3 -Lösung entsprechend dem Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OH})_3 = 1.5 : 1$ zutropfen, so erhält man einen weissen grobkristallinen Niederschlag. Dieser besitzt einen stechenden Geruch und zeigt fort-

schreitenden Gewichtsverlust auf. Die am frisch abfiltrierten Produkt sofort durchgeführte Analyse ergab folgende Werte:

gef.: 11.80% Al; 13.88% P; 5.0 - 9.0% Cl schwankend;
ber.: 11.65% Al; 13.37% P; 46.0% Cl;

Für die hier auftretenden Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Chlor-Werten gelten die auf Seite 21 für das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OH})_3$ dargelegten Vorstellungen. Es scheint jedoch, dass die HCl-Abspaltung bei der Auflösung des Adduktes in Wasser in stärkerem Masse erfolgt. Das aus der Analyse errechnete Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} = 1.0 : 1.0$$

spricht ungeachtet des verschwindend kleinen Chlorgehaltes für die Formel:



Die Verbindung wurde verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen ausgesetzt und dabei analytisch verfolgt. Das Addukt hatte

nach Behandlung	folgende Zusammensetzung:		
	Al%	Cl%	P%
Wasserstrahlpumpe	14.50	10.05	13.88
Hochvakuum bei Z.T.	20.60	Spuren	23.85
Hochvakuum bei 100°C	20.80	- -	24.40
Hochvakuum bei 180°C	22.24	- -	24.90
Hochvakuum bei 200°C	21.34	- -	25.10
Mittelwert ab H.V.-Behandlung	21.24	- -	24.31

Aus der Analyse des Endproduktes:

gef.: 21.24% Al; 24.31% P; 54.45% O;
ber.: 22.10% Al; 25.40% P; 52.50% O;

und dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{P} : \text{O} = 1.0 : 1.0 : 4.1$$

folgt für das Produkt die Formel:



Unter Berücksichtigung des absaltbaren Chlorwasserstoffs ergibt sich für die Reaktion die Gleichung:



Der infolge HCl-Abspaltung auftretende Substanzverlust von 45.8% stimmt mit dem berechneten Wert von 47.8% noch gut überein.

Das Anfangsaddukt entsteht mit einer Ausbeute von 87.8% d. Th., bezogen auf Produkt 1 : 1 und $\text{OP}(\text{OH})_3$. Es besitzt wie das Endprodukt weder einen Schmelz- noch Sublimationspunkt.

(Versuch 22, S. 52).

7. Diskussion

Von den fünf tert. Phosphinoxyden:

Trimethylphosphinoyd	$\text{OP}(\text{CH}_3)_3$
o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid	$\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$
o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid . . .	$\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
o-Phosphorsäure-trimethylester	$\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$
o-Phosphorsäure	$\text{OP}(\text{OH})_3$

vermögen nur das Tris-diäthylamin-Phosphinoyd: $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ und das tert. Trimethylphosphinoyd : $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ mit Aluminiumchlorid AlCl_3 Addukte mit einer molekularen Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 : \text{X}_3\text{PO} = 1 : 1$ zu liefern.

Die Additionsverbindungen:



sind im Hochvakuum bis zu Temperaturen von 220-250°C beständig. Die nach den thermischen Behandlungen ermittelten Ausbeuten betrugen für das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ 94-96% und für das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ 75-80%, bezogen auf die eingesetzten Mengen. Daraus ergibt sich für das Tris-diäthylamin-Phosphinoyd die grössere Donatoreigenschaft.

Nimmt man Bedacht auf die um 20% grössere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Kohlenstoff, so vermag dieser Befund nur durch eine kleinere Elektronegativität der Diäthylaminliganden gegenüber den Methyl- liganden erklärt werden. Als Ursache hierfür sind einmal das grössere Ligand- volumen der Diäthylamingruppen, zum anderen die damit verbundene Abstand- vergrößerung der Ladungsschwerpunkte von N und P zu erkennen. In diesem Zu- sammenhang erscheint weiterhin noch die Möglichkeit einer Beteiligung der

freien Elektronenpaare des Stickstoffs der Diäthylaminliganden am Bindungssystem durchaus diskutabel.

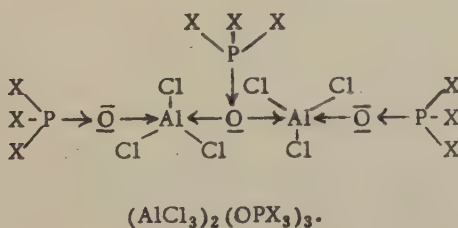
Bei den folgenden tert. Phosphinoxyden findet man dagegen, dass zur Adduktbildung an Aluminiumchlorid pro Mol Acceptor AlCl_3 1.5 Mol der Donatorverbindung X_3PO erforderlich sind.

Es entstehen die Addukte:



Die Liganden dieser Verbindungen besitzen grössere Elektronegativitäten und entziehen dadurch dem Sauerstoff der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe soviel an Negativität, dass die pro Mol verbleibende Donatorkraft nicht mehr ausreicht, um die Elektronenlücke eines Mol AlCl_3 zu kompensieren. Mit dieser Erscheinung ist die gleichzeitige Beständigkeitsabnahme der Addukte eng verbunden.

Wenn auch die Instabilität dieser Addukte keine Molekulargewichtsbestimmung ermöglichte, so ist dennoch für ihre Struktur die dimere Form anzunehmen:

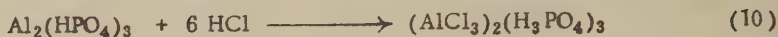
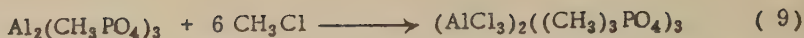


Die Additionsverbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{OCH}_3)_3$ und



sind sehr unbeständig und lassen sich daher in ihrer ursprünglichen Form und Zusammensetzung weder präparativ fassen noch analytisch eindeutig definieren.

Die Unbeständigkeit ist eine Folge der nach der Addition unmittelbar beginnenden Sekundärreaktion, bei welcher die ungleich geladenen Liganden CH_3^+ und Cl^- bzw. H^+ und Cl^- zum Methylchlorid CH_3Cl bzw. Chlorwasserstoff HCl zusammentreten und entweichen. Das nach beendeter CH_3Cl - bzw. HCl -Abspaltung verbleibende Produkt besitzt in beiden Fällen die der Si-O-Si-Gruppierung der Siloxane isostere Al-O-P-Atomgruppierung. Aus den analytisch konstanten Endprodukten wird jedoch unter Berücksichtigung der Substanzverluste bei der Sekundärreaktion die Zusammensetzung der instabilen Anfangsaddukte nach folgenden Gleichungen.



berechenbar.

Da die Geschwindigkeit der intramolekularen Sekundärreaktionen von den Entfernungen zwischen den ungleich geladenen Liganden abhängt, wird erwartungsgemäss das $\text{OP}(\text{OH})_3$ -Addukt im Vergleich zu dem $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ -Addukt unbeständiger sein, weil die Liganden H^+ und Cl^- , des kleineren Wasserstoffions zufolge, einen kürzeren Abstand aufweisen als im Falle der Liganden CH_3^+ und Cl^- .

Im Falle des Adduktes $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ erfolgt die Abspaltung tatsächlich langsam genug, um den vollen Chlorgehalt ermitteln zu können. Beim Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OH})_3$ führt die Cl-Bestimmung dagegen zu unbedeutend kleinen Werten. Aus der kleineren Zerfallsgeschwindigkeit beim $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OCH}_3)_3$, folgt für den o-Phosphorsäure-trimethylester die grössere Donatoreigenschaft.

Interesse gewinnt schliesslich die Umsetzung von Aluminiumchlorid AlCl_3 mit o-Phosphorsäure $\text{OP}(\text{OH})_3$ im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OH})_3 \Rightarrow 1 : 1$. Die Reaktion führt zum Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{OH})_3$, welches unter HCl -Abspaltung in Aluminiumphosphat AlPO_4 übergeht. Wie beim vorher beschriebenen Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{OH})_3$ lässt sich der Chlorgehalt auch nicht annähernd ermitteln. Man gewinnt so den Eindruck, dass in beiden Fällen Bildung und Zerfall der Additionsverbindungen unmittelbar aufeinander folgen.

Im Zusammenhang mit der Unbeständigkeit der $\text{AlCl}_3/\text{OP}(\text{OH})_3$ -Addukte verdient eine Mitteilung von L. DEDE¹⁾ Beachtung, wonach sich das System $\text{AlCl}_3/\text{OP}(\text{OH})_3$ durch extrem hohe Leitfähigkeit auszeichnet. Verf. führt dies auf die Bildung einer komplexen Phosphatochloroaluminiumsäure zurück. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve folgerte er ausserdem für diese Komplexverbindung eine äusserst geringe Beständigkeit.

Das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ist im Anfangszustand und in abs. trockener Atmosphäre noch gut beständig und weist weder präparative noch analytische Schwierigkeiten auf. Jedoch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe und noch schneller im Vakuum der Ölluftpumpe und erhöhter Temperatur erfolgt eine quantitative Spaltung des Adduktes in die Ausgangsaddenden, von denen der Phosphoroxkörper $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ müheelos nachweisbar ist.

Aus der Gegenüberstellung des thermischen Verhaltens und der molekularen Zusammensetzung der vorstehend diskutierten Additionsverbindungen folgt für die S. 24 bezeichneten tert. Phosphinoxyde folgende Reihe abnehmender Donatoreigenschaften:

¹⁾ L. Dede: Z. anorg. Chem. 125, 40 (1922) (siehe Gmelin-Al, Teil B, S. 349).



Ausserhalb obiger Betrachtung verbleiben die Additionsverbindungen, die bei einem Überschuss an $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ entstehen. Ihre Eigenschaften werden im Teil 2, d (S. 10) erörtert.

II. Verhalten von Aluminiumwasserstoff AlH_3 gegenüber Phosphortrichlorid PCl_3

1. Einleitung

Die Nachbildung der Halbleiterelemente der 4. Gruppe des Periodensystems: C (Diamant), Si, Ge und Sn (grau) durch $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen ist in jüngster Zeit zum Gegenstand intensiver Forschung geworden. Diese Verbindungen besitzen einerseits die ausgezeichneten Halbleitereigenschaften des Ge und Si, zeigen andererseits aber auch die Erscheinung der Phosphoreszenz und Elektrolumineszenz der $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ -Verbindungen. Ihre mitunter extrem hohen Elektronenbeweglichkeiten, sowie ihr ausgeprägter Gleichrichtereffekt machen sie zu geeigneten Ausgangsstoffen für p-n-Gleichrichter und Transistoren. Selbst in der Kernchemie haben sie als Nachweismittel für Neutronenstrahlung Eingang gefunden.

Die an die Halbleitereigenschaft geknüpften Voraussetzungen struktureller und bindungsmässiger Art finden sich bei diesen $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen in ausgeprägtem Masse. Zu ihrer Darstellung wird meist die einfache Methode des Zusammenschmelzens der Elemente benutzt, die jedoch nur im Falle der niedrig schmelzenden Kombinationen (unter 1200°C) zu reinen, stöchiometrisch zusammengesetzten Produkten führt. Ungleich schwieriger gestaltet sich die Reindarstellung hochschmelzender $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen (über 1200°C). Bei den hohen Schmelztemperaturen ist eine Verunreinigung des Schmelzgutes durch diffundierendes Tiegelmaterial unausbleiblich. Man ist daher seit langem bestrebt, diese Verbindungen auf chemischem Wege und bei tieferen Temperaturen darzustellen.

Den von technischer Seite gestellten Forderungen nach $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen mit starrem Gitteraufbau, hohem Bandabstand und dementsprechend hoher Sperrspannung vermag das mit Silicium isostere, hochschmelzende Aluminiumphosphid AlP zu genügen. Infolge der dreidimensionalen polymeren Struktur des AlP besitzen beide Atome ein Elektronenoktett und befinden sich im Zustand eines sp^3 -Baustands. Aus der Entfernung Al-Al im Aluminiumphosphid AlP von $3.84 \text{ \AA}$ entgegen dem Al-Al-Abstand im Aluminium von $2.85 \text{ \AA}$ folgt, dass keine metallische Bindung existieren kann. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung in den Atomabständen beim Aluminiumphosphid Al-P mit $2.35 \text{ \AA}$ und beim Silicium Si-Si mit $2.34 \text{ \AA}$.

Einem zusammenfassenden Bericht von W.E. WHITE und A.H. BUSHEY ¹⁾ zufolge handelt es sich bei den bisher in der chemischen Literatur beschriebenen 5 binären Verbindungen des Al und P ausschliesslich um Mischungen des AlP mit freiem Al und Al_2O_3 . Die Zusammensetzung dieser Produkte wird wie folgt an-

¹⁾ W.E. WHITE und A.H. BUSHEY: J.A.C.S. 66, 1666 (1944).

geben: Al_3P_5 ; Al_3P_7 ; Al_7P_3 ; Al_3P ; AlP . Wie dort mitgeteilt wird, konnte Verf. günstigenfalls ein 94.0proz. Aluminiumphosphid durch Zusammenschmelzen der Elemente gewinnen. Versuche, auf chemischem Wege zu reinen Produkten zu gelangen, blieben erfolglos.

Nachdem die Umsetzungen des Phosphorwasserstoffs PH_3 mit Aluminiumwasserstoff AlH_3 ¹⁾ und des Phosphorwasserstoffs PH_3 mit Aluminiumchlorid AlCl_3 ²⁾ trotz weitgehend variierten Bedingungen weder zu einem Anlagerungsprodukt der jeweiligen Addenden noch zu einem Folgeprodukt mit einer Al-P-Bindung führten, blieb in diesem Zusammenhang noch die Reaktion zwischen Aluminiumwasserstoff AlH_3 und Phosphortrichlorid PCl_3 zur Untersuchung offen.

2. Allgemeines

Bei der Reaktion des AlH_3 mit PCl_3 wurde, ungeachtet theoretischer Überlegung, von der Vorstellung ausgegangen, dass möglicherweise unter HCl -Abspaltung gemäss:



die AlP -Kombination entstehen könnte. Das Zusammentreffen der Elektronenlücke beim Aluminiumwasserstoff AlH_3 einerseits und des freien Elektronenpaares beim Phosphortrichlorid PCl_3 andererseits spricht dafür, dass zumindest primär mit dem Addukt $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{PCl}_3$ gerechnet werden darf.

Da aber der Phosphor entsprechend seiner Stellung im Periodensystem grosse Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen besitzt, wird dieses Addukt von vornherein unbeständig sein. Man darf eher erwarten, dass Phosphor und Wasserstoff, ihren gleich grossen Elektronegativitäten zufolge, zum Phosphorwasserstoff PH_3 zusammentreten werden. Andererseits werden sich Aluminium und Chlor zum Aluminiumchlorid AlCl_3 vereinigen.

3. Umsetzung von Aluminiumwasserstoff AlH_3 mit Phosphortrichlorid PCl_3 im Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{PCl}_3 = 1 : 1$

Kondensiert man auf 50 ml einer 0.166molaren abs. ätherischen Aluminiumwasserstofflösung 8.27 mmol gereinigtes Phosphortrichlorid, so erhält man nach langsamen Auftauen bei schwacher Gasentwicklung allmählich einen sehr fein verteilten, hellgelben Niederschlag. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Wasser betrug die Ausbeute nach dem Trocknen 261.5 mg = 89.5% (bez. auf ber. Menge PH_3).

¹⁾ A. May: Diplomarbeit, München (1957).

²⁾ E. Amberger: Diplomarbeit, München (1954).

Die Analyse des Produktes ergab folgende Werte:

gef.: 97.52% P; 1.46% H;
ber.: 98.42% P; 1.48% H;

Aus dem Molverhältnis:

$$P : H = 2.1 : 1$$

folgt für diesen festen Phosphorwasserstoff die Formel:



Auf Grund einiger qualitativer Nachweisreaktionen, seines Verhaltens beim Erhitzen an der Luft bis 1000°C und im Hochvakuum bis 450°C ist dieser Phosphorwasserstoff mit dem von A. STOCK¹⁾ beschriebenen festen Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ vergleichbar. Beim blossen Aufbewahren im Vakuumexsiccator spaltet das gelbe Produkt PH_3 ab und geht in einen Phosphorwasserstoff folgender Zusammensetzung über:

gef.: 98.80% P; 0.58% H;
ber.: 99.30% P; 0.70% H;

Aus dem Molverhältnis:

$$P : H = 5.2 : 1$$

folgt für diesen Phosphorwasserstoff die Formel:



Sie ist mit der von A. STOCK für das Folgeprodukt aus $P_{12}H_6$ angegebenen Formel P_9H_2 noch verträglich.

Die Entstehung des festen Phosphorwasserstoffs lässt sich auf eine Reaktion zwischen PH_3 und PCl_3 zurückführen. Diese wurde bereits 1890 von A. BESSON²⁾ berichtet und von A. STOCK u.a.³⁾ im wesentlichen bestätigt. Zum selben Produkt führt die Zersetzung von selbstentzündlichem P_2H_4 ($5 PH_2 = 3 PH_3 + P_2H$).

Der bei der Reaktion des AlH_3 mit PCl_3 entstehende gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3 liess sich durch seine reduzierende Eigenschaft, seinen unangenehmen Geruch, einige Reaktionen und nicht zuletzt durch die Entstehung des festen Phosphorwasserstoffs P_2H infolge Reaktion mit dem PCl_3 erkennen. Der bei der Reaktion ebenfalls entstehende Phosphorwasserstoff P_2H_4 verrieth sich durch die Selbstentzündlichkeit des Phosphingasgemisches.

1) A. Stock, W. Böttcher und W. Lange: Ber. 42, 2839 (1909).

2) A. Besson: Compt. rend. 111, 972 (1890).

3) A. Stock, W. Böttcher und W. Lange: Ber. 42, 2847 (1909).

Aus dem ätherischen Filtrat lässt sich Aluminiumchlorid als Ätherat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolieren.

Analyse:

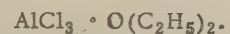
gef.: 13.25% Al; 51.70% Cl; 22.39% C; 4.85% H; 7.51% O;

ber.: 13.00% Al; 51.26% Cl; 23.17% C; 4.86% H; 7.71% O;

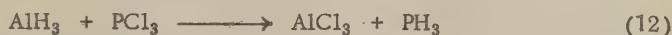
Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{Al} : \text{Cl} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1.0 : 3.0 : 3.9 : 10.0 : 1.0$$

folgt die Formel:



Dies beweist ebenfalls den Ligandenaustausch



bei der Umsetzung von AlH_3 mit PCl_3 .

4. Umsetzung von Aluminiumwasserstoff AlH_3 mit Phosphoroxchlorid POCl_3
und von Lithiumalanat LiAlH_4 mit Phosphortrichlorid PCl_3
und Phosphoroxchlorid POCl_3

Rein orientierenden Charakter hatten die Umsetzungen von

a) AlH_3 mit POCl_3 ,

b) LiAlH_4 mit PCl_3 ,

c) LiAlH_4 mit POCl_3 .

Die in qualitativem Masstab durchgeführten Reaktionen lieferten die Reaktionsprodukte Aluminiumchlorid, als Ätherat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und das Phosphorwasserstoffgemisch P_2H_4 , PH_3 und P_2H_6 . Die Umsetzungen mit POCl_3 zeichneten sich durch besondere Heftigkeit aus.



C. Beschreibung der Versuche



I. Versuche zur Addition von Phosphoroxkörpern X_3PO an Aluminiumchlorid $AlCl_3$

1. Beschreibung der Analysenverfahren

a) Phosphor

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors eignet sich die von H. LIEB und O. WINTERSTEINER¹⁾ ausgearbeitete Mikrobestimmung.

Die phosphorhaltige Substanz schliesst man mit $H_2SO_4 + HNO_3$ und H_2O_2 auf und fällt die Phosphorsäure H_3PO_4 mit salpetersaurer Ammonmolybdatlösung als $(NH_4)_3(P(Mo_3O_{10})_4)$. Der Niederschlag wird getrocknet und gewogen. Der Phosphorgehalt errechnet sich daraus wie folgt:

$$\text{Phosphor} = \text{Gewicht des Niederschlages} \cdot 0.014524.$$

Beim Aufschluss besonders stabiler Phosphinoxyde wie z.B. $OP(CH_3)_3$ erwies sich bromhaltige HNO_3 als vorteilhaft.

b) Aluminium

Die quantitative Bestimmung des Aluminiums erfolgte meistens komplexometrisch²⁾. Zur Al^{3+} enthaltenden Lösung gibt man einen kleinen Überschuss an 0.05molaren ÄDTE (= Äthylendiamintetraessigsäure), bringt mittels Acetatspuffer den p_H -Wert auf 4.5 und versetzt nach kurzem Aufkochen die abgekühlte Lösung mit Äthanol. Den Überschuss an ÄDTE titriert man mit einer 0.05molaren $ZnSO_4$ -Lösung zurück. Der Äquivalenzpunkt ist am Farbumschlag des Indikators Dithizon von grünviolett nach leuchtend rot erkenntlich.

Berechnung: Jedes ml der Differenz zwischen 0.05molaren ÄDTE-Lösung (zugefügt) und 0.05molaren $ZnSO_4$ -Lösung (benötigt für Rücktitration) entspricht 1.349 mg Al.

c) Chlor

Die quantitative Bestimmung des Chlors erfolgte:

- α) gravimetrisch durch Ausfällen mittels $AgNO_3$ und Auswiegen des bei 120-130°C getrockneten $AgCl$.
- β) titrimetrisch mit n/10 $AgNO_3$ -Lösung gegen 5proz. K_2CrO_4 -Lösung als Indikator in bicarbonat-alkalischer Lösung (nach Fr. Mohr).

¹⁾ H. Lieb und O. Wintersteiner: Z. Mikrochem. 2, 7 (1924).

²⁾ G. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration — die chemische Analyse Band 45 — Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1957.

E. Wanninen und H. Ringbom: Anal. chim. Acta 12, 308 (1955).

d) Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden im Mikrolaboratorium des Institutes für org. Chemie der Universität München bestimmt.

e) Molekulargewichtsbestimmungen

Molgewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode wurden in einer Apparatur nach E. BECKMANN¹⁾ vorgenommen. Die Berechnung des Molekulargewichts erfolgte nach der Formel:

$$MG = \frac{K \cdot M}{G \cdot \Delta T};$$

K = molekulare Gefrierpunktskonstante

M = Substanzeinwaage

G = Einwaage an Lösungsmittel

ΔT = Gefrierpunktserniedrigung in °C.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

a) Reinigung von Phosphoroxyltrichlorid $POCl_3$

Käufliches $POCl_3$ (Fa. E. Merck, Darmstadt) wurde über eine kleine Füllkörperkolonne destilliert.

Analyse des $POCl_3$: 53.2 mg P (gef.) = 1.72 mmol P
 187.9 mg Cl (gef.) = 5.35 mmol Cl

	241.1 mg	
Einwaage:	<u>269.4 mg</u>	
Differenz:	28.3 mg O	= 1.77 mmol O

	<u>gef. %</u>	<u>ber. %</u>	
P :	19.8	20.2	
Cl :	69.7	69.4	P : O : Cl = 1.0 : 1.0 : 3.0
O :	10.5	10.4	<u>$POCl_3$</u>

b) Darstellung von Trimethylphosphinoxid $OP(CH_3)_3$

Trimethylphosphinoxid wurde nach den Angaben von A. BURG und W.E. McKEE²⁾ aus $POCl_3$ und CH_3MgCl dargestellt. Die dort mitgeteilten Ausbeuten von 52%,

¹⁾ K. Fajans und J. Wüst: Phys.-chem. Prakt. Leipzig 1929.

²⁾ A. Burg und W.E. McKee: J.A.C.S. 73, 4590 (1954)

bez. auf CH_3MgCl , wurden im Mittel um 5 - 6% unterschritten. Zur Reinigung der Substanz wurde diese der Sublimation im Hochvakuum bei $50-55^\circ\text{C}$ unterworfen. Geeignet erwies sich das Umkristallisieren aus

- a) Chloroform und Versetzen mit Äther,
- b) wenig heissem Tetrahydrofuran (über Kalium met. destilliert).

Man erhält ein weisses in langen, dünnen Nadeln sublimierendes bzw. kristallisierendes, sehr hygroskopisches Produkt mit dem Schmelzpunkt von 138°C .

Analyse:

gef.: 33.92% P; 38.78% C; 9.85% H; 17.45% O;

ber.: 33.60% P; 39.10% C; 9.85% H; 17.45% O;

Entsprechend dem Molverhältnis:

$$\text{P} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1.0 : 3.0 : 9.0 : 1.0$$

folgt die Formel:



3. Addition von Trimethylphosphinoxid $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ an
Aluminiumchlorid AlCl_3

Versuch 1: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$

In einem 100 ml Mikrokölbchen werden 483 mg (= 5.25 mMol) $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ in 2.5 ml trockenem Chloroform gelöst. Dazu lässt man aus einer Bürette 700 mg (= 5.24 mMol) AlCl_3 , in 20 ml abs. Tetrahydrofuran (= THF) gelöst, langsam zutropfen. Man beobachtet dabei

- 1) einen nach Massgabe des Zutropfens sich vermehrenden, weissen flockigen Niederschlag, der sich bereits vor Erreichen des Äquivalenzpunktes (beim Molverhältnis 1:1) allmählich auflöst; es hinterbleibt eine klare hellgelbe Lösung.
- 2) eine merkliche Temperaturerhöhung.

Zur Aufarbeitung der Lösung saugt man dieselbe unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durch eine G-3-Nutsche. Nach Entfernung von ca. der Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter Stickstoffatmosphäre versetzt man die noch leicht bewegliche Lösung mit abs. Äther, bis die anfangs auftretende Trübung in einen kristallinen Niederschlag übergeht. Nach 12 Stunden Stehen im Eisschrank filtriert man unter Stickstoffatmosphäre ab, wäscht tüchtig mit abs. Äther nach und trocknet schliesslich im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 , P_2O_5 und Aktivkohle.

Ausbeute: 970.0 mg = 82% d.Th.

Zur Reinigung unterwirft man die Verbindung der Hochvakuumdestillation. Bei einer Temperatur von 150-170°C sublimiert ein Teil ab, während man den Rückstand zwischen 230-250°C aus einem Al-Block übertreiben kann. Die Ausbeute beträgt 75-80%, bez. auf die eingesetzte Menge Rohprodukt.

Schmelzpunkt: Rohprodukt zwischen 154-160°C schwankend.

Destillat 162-164°C.

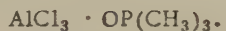
Analyse des Destillates:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

82.3 mg	Verbr. 7.26 ml 0.05 m ÄDTE =	9.800 mg Al
114.7 mg	219.000 mg AgCl =	54.200 mg Cl
4.1 mg	38.900 mg Molybdat	0.565 mg P
6.1 mg	3.560 mg CO ₂ =	0.972 mg C
6.1 mg	2.419 mg H ₂ O =	0.268 mg H

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 8) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis (S. 8) die Formel:



Molekulargewicht:

Lösungsmittel: 25 ml Nitrobenzol, 20°C, entsprechend 30.6 g.

K: 6.87

M: 91.6 mg

T: 0.09°C

$$\text{MG} = \frac{6.87 \cdot 0.16}{30.6 \cdot 0.09} = 229.2 \text{ (ber. MG} = 225.42\text{)}.$$

in Nitrobenzol gelöst, liegt das Addukt $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ in monomolekularer Form vor.

Versuch 2: Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ im Molverhältnis
 $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3 = 2 : 1$.

In einem 100 ml Mikrokölbchen werden 174.5 mg (= 1.89 mMol) $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ in 1.5 ml trockenem Chloroform gelöst. Dazu lässt man 505 mg (= 3.78 mMol) AlCl_3 , in 15 ml abs. THF gelöst, langsam zutropfen. Aus der entstehenden hellgelben Reaktionslösung lässt sich mit abs. Äther eine Additionsverbindung ausfällen.

Analyse des Fällungsproduktes:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

69.00 mg	Verbr. 6.17 ml 0.05 m ÄDTE =	8.310 mg Al
94.60 mg	176.000 mg AgCl =	43.600 mg Cl
4.20 mg	40.000 mg Molybdat =	0.580 mg P
3.76 mg	1.600 mg H ₂ O =	0.178 mg H
3.76 mg	2.287 mg CO ₂ =	0.640 mg C

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 8) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis die Formel:



Ausbeute: 357 mg Rohprodukt = 84.5%, bez. auf $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$.

Zur Klärung des der Additionsreaktion zugrunde liegenden Mechanismus wurde das weisse Fällungsprodukt, wie es am Anfang der Reaktion bei Zugabe des AlCl_3 zu $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ entsteht, herangezogen und dessen Zusammensetzung in Abhängigkeit vom vorherrschenden Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ untersucht.

Versuch 3: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$.

In einem 100 ml Mikrokölbchen werden 122.3 mg (= 1.33 mMol) $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ in 2 ml trockenem Chloroform gelöst. Dazu lässt man 148.0 mg (= 1.11 mMol) AlCl_3 , in 10 ml abs. THF gelöst, langsam zutropfen. Das dabei entstehende weisse Fällungsprodukt wurde unter trockener Stickstoffatmosphäre abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 , P_2O_5 und Aktivkohle getrocknet.

Analyse des Niederschlages:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

68.00 mg	Verbr. 4.98 ml 0.05 m ÄDTE =	6.73 mg Al
94.20 mg	148.1 mg AgCl =	36.62 mg Cl
4.30 mg	51.2 mg Molybdat =	0.742 mg P
5.899 mg	2.79 mg H ₂ O =	0.312 mg H
5.899 mg	4.415 mg CO ₂ =	1.119 mg C

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 9) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis die Formel:



Ausbeute: 128.8 mg = 41.2% d.Th. (bez. auf AlCl_3) = 53.6% (bez. auf $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$).

Schmelzpunkt: Zwischen 190-205°C schwankend; bei 200°C treten bereits braune Zersetzungsprodukte auf.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

Versuch 4: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$.

Zu 427.0 mg (= 4.65 mMol) $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$, in 2.5 ml trockenem Chloroform gelöst, lässt man langsam eine Lösung von 310 mg (= 2.32 mMol) AlCl_3 in 15 ml THF zutropfen. Das dabei entstehende weisse Fällungsprodukt wurde unter trockener Stickstoffatmosphäre abfiltriert, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum-exsiccator über H_2SO_4 , P_2O_5 und Aktivkohle getrocknet.

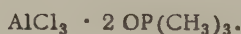
Analyse des Niederschlages:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

78.10 mg	Verbr. 4.93 ml 0.05 m ÄDTE =	6.65 mg Al
93.00 mg	125.2 mg AgCl =	31.02 mg Cl
6.40 mg	85.5 mg Molybdat =	1.24 mg P
8.26 mg	6.829 mg CO_2 =	1.865 mg C
8.26 mg	4.1 mg H_2O =	0.458 mg H

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 9) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis die Formel:



Ausbeute: 440.0 mg = 60.0% d.Th. (bez. auf Produkt 1 : 2 und AlCl_3)

Schmelzpunkt: Zwischen 200-210°C schwankend. Man beobachtet auch hier bei über 200°C braune Zersetzungsprodukte. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

Versuch 5: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$.

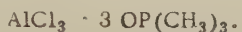
Zu 341.0 mg (= 3.7 mMol) $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$, in 2.5 ml trockenem Chloroform gelöst, lässt man langsam eine Lösung von 42.7 mg (= 0.37 mMol) AlCl_3 in 10 ml THF zutropfen. Das entstehende weisse Fällungsprodukt wird wie im vorstehend beschriebenen Falle (Versuche 3 und 4) behandelt.

Analyse des Niederschlages:Substanz-
einwaage:

Analyseergebnis:

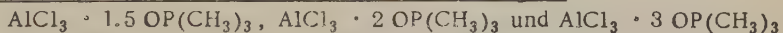
59.7 mg	Verbr. 2.86 ml 0.05 m ÄDTE =	3.88 mg Al
80.2 mg	82.2 mg AgCl =	20.37 mg Cl
3.2 mg	48.3 mg Molybdat =	0.72 mg P

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 10) ergeben zusammen mit dem Mol verhältnis (S. 10) die Formel:



Ausbeute: 103.0 mg = 65.0% bez. auf Produkt 1 : 3 und AlCl_3 .

Schmelzpunkt: Zwischen 200-210°C schwankend; es treten auch hier beim Schmelzpunkt braune Zersetzungsprodukte auf. Die Verbindung ist ebenfalls sehr hygroskopisch und unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

Versuch 6: Thermisches Verhalten der Additionsverbindungen

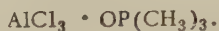
Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Addukte unterwirft man sie im Hochvakuum gesteigerter Temperatur. Ein ca. 6-8 ml Kölbchen füllt man mit einem der Addukte und verbindet das Kölbchen über ein mit Schiff'schem Hahn versehenes 20 cm langes Glasrohr der lichten Weite 0.7-0.9 mm mit der HV-Apparatur. Etwa handbreit vom Kölbchen entfernt befindet sich eine angeschmolzene Mikrofalle von 2-3 ml Inhalt. Beim Vakuum der Ölpumpe erhitzt man den Al-Block, in dem sich das Kölbchen befindet, langsam auf 130-150°C. Bei dieser Temperatur beginnt ein Teil des Adduktes sich als Sublimat im Rohr abzuscheiden. Die Sublimation ist zum grossen Teil bei 180-200°C beendet. Nachdem man diese Temperatur einige Zeit beibehalten hat, schliesst man den Hahn und bringt den Rückstand zum Schmelzen. Bei 230°C und Hochvakuum lässt sich aus der Schmelze ein farbloses Destillat in die Mikrofalle übertreiben, wo es sehr schnell wieder erstarrt.

Addukt	Einwaage mg	Auswaage an $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$		
		ber. mg	gef. mg	% d.Th.
$\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	798.1	408.0	291.2	71.5
$\text{AlCl}_3 \cdot 2.0 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	368.9	212.2	155.5	72.9
$\text{AlCl}_3 \cdot 3.0 \text{ OP}(\text{CH}_3)_3$	501.0	342.0	97.0	28.4

Analyse des Destillates aus $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{OP}(\text{CH}_3)_3$.

gef.: 11.83% Al; 14.03% P; 46.30% Cl; 16.05% C; 4.84% H; 6.95% O;
ber.: 11.97% Al; 13.74% P; 47.18% Cl; 15.99% C; 4.03% H; 7.09% O;

entspricht der Formel

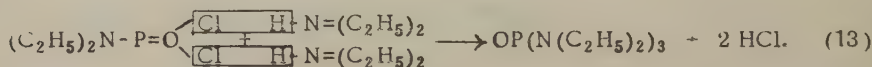


4. Addition von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ an Aluminiumchlorid AlCl_3

Versuch 7: Darstellung von o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid.

Durch Erhitzen von $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit überschüssigem Diäthylamin erhielt A. MICHAELIS¹⁾ das Produkt $\text{OP}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$. Es ist ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, das den Angaben des Verf. zufolge im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ist. O. WERNER²⁾ stellte sie erstmals im Jahre 1896 dar.

Bildungsreaktion:



Arbeitsweise: 19.0 g $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ werden mit 25.0 g $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 180-200°C erhitzt. Der Inhalt des Rohres, bestehend aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und einer weissen kristallinen Masse, wird abgenußt und der Rückstand mit Äther tüchtig gewaschen. Zum Filtrat gibt man etwas Wasser, schüttelt durch und trennt im Scheidetrichter die ätherische Schicht ab. Nach Trocknen der Lösung mit wasserfreier Pottasche treibt man den Äther auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand destilliert man im Vakuum der Ölpumpe und bei einer Ölbadtemperatur von 200°C. Die bei der Temperatur von 95-98°C übergehende Fraktion ist das o-Phosphorsäure-tris-diäthylamid.

Ausbeute: 15-18.0 g Mittelfraktion = 66-68% d.Th.

¹⁾ A. Michaelis: A. 326, 200 (1903).

²⁾ O. Werner: Inaug. Diss. Rostock (1896),
vgl. Beilstein IV. Hauptwerk S. 131.

Analyse:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

4.313 mg	0.617 ml N ₂ , 25°C, 734 mm = 0.683 mg N	
2.002 mg	3.99 mg CO ₂	= 1.085 mg C
2.002 mg	2.04 mg H ₂ O	= 0.229 mg H
4.80 mg	39.5 mg Molybdat	= 0.572 mg P

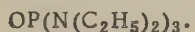
gef.: 15.83% N; 54.39% C; 11.40% H; 11.92% P; 6.46% O;

ber.: 15.96% N; 54.73% C; 11.47% H; 11.76% P; 6.08% O;

Molverhältnis:

$$P : N : C : H : O = 1.0 : 3.0 : 11.9 : 30.0 : 1.1.$$

Prozentgehalt und Molverhältnis ergeben die Formel:



Versuch 8: Darstellung der Verbindung AlCl₃ · OP(N(C₂H₅)₂)₃.

In einem mit trockenem Stickstoff gespülten 100 ml Mikrokölbchen werden 1.79 g (= 6.8 mMol) OP(N(C₂H₅)₂)₃ in ca. 5 ml abs. Äther gelöst. Man lässt dazu 609 mg (= 6.8 mMol) AlCl₃ in 20 ml abs. Äther gelöst, langsam zutropfen. Dabei beobachtet man:

- 1) ein unter Temperaturerhöhung mässig starkes Aufschäumen der Reaktionsflüssigkeit, aus der sich
- 2) nach Zugabe des berechneten Aluminiumchlorids und nach anfänglicher Trübung ein kristalliner Niederschlag ausscheidet.

Beim Abkühlen und Schütteln bilden sich schliesslich dünne, lange Nadeln. Nach 12 Stunden Stehen im Eisschrank filtriert man das Kristallisat mit einer G 4-Nutsche und unter Feuchtigkeitsausschluss ab, wäscht mit abs. Äther nach und trocknet im Hochvakuum bei Z.T.

Ausbeute: 1.956 g = 69.0 % d.Th.

Schmelzpunkt: 140-142°C.

Die Additionsverbindung schmilzt im HV bei 130-140°C. Sie kann bei 250-260°C aus einem Al-Block mit einer Ausbeute von 94-96% (bez. auf eingesetzte Menge) destilliert werden.

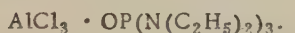
Analyse des Rohproduktes:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

67.30 mg	Verbr. 3.35 ml 0.05 m ÄDTE =	4.52 mg Al
92.00 mg	100.8 mg AgCl =	24.95 mg Cl
3.90 mg	21.08 mg Molybdat =	0.305 mg P
4.75 mg	6.25 mg CO ₂ =	1.72 mg C
4.75 mg	3.3 mg H ₂ O =	0.369 mg H

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 13) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis (S. 13) die Formel:



Versuch 10: Umsetzung von AlCl₃ mit OP(N(C₂H₅)₂)₃
 im Molverhältnis AlCl₃ : OP(N(C₂H₅)₂)₃ = 1 : 2.

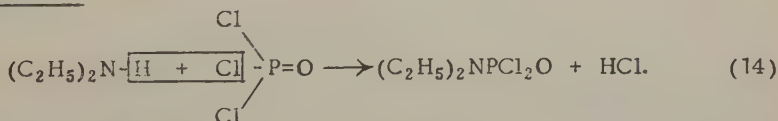
Bei einem Überschuss an Phosphoroxkörper OP(N(C₂H₅)₂)₃ erhielt man nur Lösungen, aus denen weder durch Fällungsmittel (Aceton, Essigester, Petroläther) noch nach Einengen unter Stickstoffatmosphäre definierbare Produkte isoliert werden konnten.

5. Addition von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid OPN(C₂H₅)₂Cl₂ an Aluminiumchlorid AlCl₃

Versuch 11: Darstellung von o-Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid.

Diese Verbindung kann nach A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG ^{1) 2)} aus zwei Mol Diäthylamin und ein Mol Phosphoroxychlorid in Äther bei Kühlung dargestellt werden.

Bildungsreaktion:



Arbeitsweise: Zu einer ätherischen Lösung von 100 g (= 1.35 Mol) Diäthylamin lässt man unter Eis Kochsalz-Kühlung ein Gemisch von 105.0 g (= 0.69 Mol = 63.0 ml) Phosphoroxychlorid POCl₃ und 60 ml abs. Äther in einem Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter und Rührer versehen ist, nach

¹⁾ A. Michaelis und K. Luxembourg: B. 29, 712 (1896).

²⁾ A. Michaelis: A. 326, 181 (1903).

Massgabe der Reaktion entsprechend langsam zutropfen. Nach einstündigem Stehen filtriert man ab und schüttelt das ätherische Filtrat mit Wasser durch; dabei entfernt man durchgelaufenes salzsaures Salz und das im Überschuss vorhandene Phosphoroxychlorid. Die abgetrennte ätherische Lösung trocknet man über Nacht mit calc. Pottasche, treibt den Äther im Wasserbad ab und fraktioniert das Reaktionsprodukt im Vakuum bzw. Hochvakuum.

$K_{P760 \text{ mm}} = 220^{\circ} \text{C}$; $K_{P2 \text{ mm}} = 65-68^{\circ} \text{C}$;

Ausbeute: 70.0 g Mittelfraktion = 53.5% d. Th. (ca. 10 ml Vorlauf).

Analyse:

Substanz- einwaage:	Analysenergebnis
4.32 mg	0.289 ml N_2 , 24°C , 726 mm = 0.316 mg N
4.568 mg	4.265 mg CO_2 = 1.165 mg C
4.568 mg	2.160 mg H_2O = 0.248 mg H
5.20 mg	58.2 mg Molybdat = 0.845 mg P
115.70 mg	176.0 mg AgCl = 43.50 mg Cl

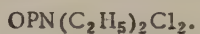
gef.: 25.48% C; 5.29% H; 7.34% N; 16.22% P; 37.65% Cl; 8.02% O;

ber.: 25.28% C; 5.30% H; 7.37% N; 16.30% P; 37.32% Cl; 8.43% O;

Molverhältnis:

$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{P} : \text{Cl} : \text{O} = 4.0 : 10.0 : 1.0 : 1.0 : 2.0 : 1.0$

Prozentgehalt und Molverhältnis ergeben die Formel:



Versuch 12: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

In einem trockenem Kölbchen werden 2.431 g (= 12.8 mMol) $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit 1.71 g (= 12.8 mMol) AlCl_3 , in 20 ml abs. Äther gelöst, langsam zur Reaktion gebracht. Aus der anfangs entstehenden Trübung bildet sich nach Zugabe der berechneten Menge AlCl_3 -Lösung (entsprechend dem Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$) ein weisser fein kristalliner Niederschlag. Diesen filtriert man unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer G 4-Nutsche ab und wäscht mit kaltem abs. Äther nach. Durch kurzzeitiges Anschliessen an die HV-Apparatur entfernt man die letzten Reste des Äthers und bewahrt den Niederschlag über H_2SO_4 und P_2O_5 im Exsiccator auf. Die Substanz riecht stark kampferähnlich und beginnt an feuchter Luft sofort zu zerfliessen. Selbst im trockenen und verschlossenen Rohr ist die Additionsverbindung nur sehr kurze Zeit unverändert aufzubewahren.

Ausbeute: 2.637 g = 75% d.Th. (bez. auf Produkt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$)

Schmelzpunkt: Frisch abfiltriertes und trockenes Produkt schmilzt bei 90-95°C.

Analyse:

Substanz-
einwaage

Analysenergebnis:

10.968 mg	0.482 ml N_2 , 26°C, 734 mm =	0.532 mg N
4.518 mg	2.88 mg CO_2 =	0.785 mg C
4.518 mg	1.630 mg H_2O =	0.180 mg H
59.00 mg	Verbr. 2.83 ml 0.05 m ÄDTE =	3.82 mg Al
120.60 mg	245.0 mg AgCl =	60.60 mg Cl
6.11 mg	46.0 mg Molybdat =	0.678 mg P

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 14) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis die Formel:



Versuch 13: Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
 im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 2 : 1$.

Unter Beibehaltung der im Versuch 12 beschriebenen Arbeitsweise bringt man 1470 mg (= 7.75 mMol) $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit 2.0 g (= 15 mMol) AlCl_3 , in 30 ml abs. Äther gelöst, zur Reaktion. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Äther und kurzzeitigem Trocknen über H_2SO_4 und P_2O_5 beträgt für das Kristallisat die

Ausbeute: 1180 mg = 54.6% d.Th. (bez. auf $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$).

Analyse des Rohproduktes:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

61.90 mg	Verbr. 2.96 ml 0.05 m ÄDTE =	3.97 mg Al
87.50 mg	176.0 mg AgCl =	43.60 mg Cl
6.30 mg	48.9 mg Molybdat =	0.711 mg P
5.377 mg	1.970 mg H_2O =	0.220 mg H
5.377 mg	3.497 mg CO_2 =	0.954 mg C

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 15) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis die Formel :



Versuch 14: Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 1 : 2$.

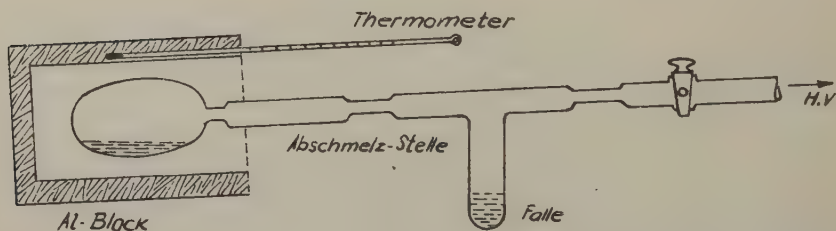
Bei einem Überschuss an Phosphoroxkörper $\text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ erhielt man nur Lösungen, aus denen weder durch Fällungsmittel (Aceton, Essigester, Petroläther usw.), noch nach Einengen definierbare Produkte erhalten werden konnten.

Versuch 15: Thermisches Verhalten von $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

In ein ca. 7-10 ml Kölbchen werden 319.0 mg des inzwischen knollig gewordenen Additionsproduktes $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OPN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ eingewogen, mit der HV-Apparatur verbunden und langsam mittels eines Al-Blocks erwärmt. — Versuchsanordnung ist aus untenstehender Skizze ersichtlich —. Das Produkt schmilzt bei 65-70°C. Bei der Temperatur des Al-Blocks von 100-110°C (= ca. 90°C im Kölbchen) destilliert aus der Schmelze eine klare Flüssigkeit ab, die in der nur handbreit von der Heizzone entfernt angebrachten Mikrofalle aufgefangen wird. Zurück bleibt eine graugelbe, aufgeblähte und mengenmäßig unbedeutende Masse.

Ausbeute an Destillat: 196.0 mg = 65.1% (bez. auf eingesetzte Menge:
ber.: 68.2%).

Skizze: Masstab $\approx 1:4$



Analyse des Destillates:

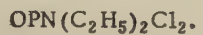
Substanzeinwaage:

6.104 mg
9.01 mg
9.01 mg
2.90 mg
87.72 mg

Analysenergebnis:

0.406 ml N_2 , 27°C, 723 mm = 0.442 mg N
8.32 mg CO_2 = 2.270 mg C
4.37 mg H_2O = 0.490 mg H
32.5 mg Molybdat = 0.472 mg P
133.5 mg AgCl = 33.10 mg Cl

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 16) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis die Formel:

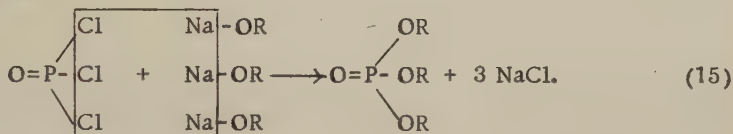


6. Addition von o-Phosphorsäure-trimethylester $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$
an Aluminiumchlorid AlCl_3

Versuch 16: Darstellung von o-Phosphorsäure-trimethylester.

Die Ester der o-Phosphorsäure entstehen nach D.P. EVANS, W.C. DAVIES und W.J. JONES¹⁾ mittels Reaktion des Phosphoroxychlorids POCl_3 mit den entsprechenden Natriumalkoholaten NaOR .

Bildungsreaktion:



Arbeitsweise: Zur Darstellung des Natrium-Methylats NaOCH_3 löst man 46.0 g (= 2 Mol) Natrium in 500 ml Methylalkohol, den man vorher über Na-Methylat destilliert hat. Nach beendeter Reaktion zieht man unter vermindertem Druck das überschüssige Methanol ab. Man gibt nun zum Methylat in einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen 1 Ltr.-Dreihalskolben 200 ml Äther und lässt schliesslich unter Kühlung und Rühren ein Gemisch aus 70 ml (= 0.45 Mol) POCl_3 und 100 ml Äther langsam zutropfen. Es ist dabei darauf zu achten, dass bei der heftigen Reaktion die Temperatur in mässigen Grenzen bleibt und kein Äther entweicht. Nach erfolgter Reaktion kocht man die Mischung 1 Stunde lang am Rückfluss, gibt Wasser dazu, trennt die ätherische Phase ab und trocknet dieselbe mittels Natriumsulfat sicc. Nach Abtreiben des Äthers auf dem Wasserbad fraktioniert man den Rückstand im Hochvakuum. Bei einer Ölbadtemperatur von 120 bis 130°C kann bei 2 mm Hg und 55-60°C die Mittelfraktion aufgefangen werden.

Ausbeute: 39.44 g = 42.5% d.Th. (bez. auf Na-Methylat).

Analyse:

Substanzeinwaage:

Analysenergebnis:

7.10 mg	107.00 mg Molybdat	= 1.551 mg P
4.899 mg	3.03 mg H_2O	= 0.338 mg H
4.899 mg	4.65 mg CO_2	= 1.264 mg C

¹⁾ D.P. Evans, W.C. Davies und W.J. Jones: J.C.S. 1930, 1310.

gef.: 21.93% P; 25.85% C; 6.92% H; 45.30% O;
 ber.: 22.08% P; 25.70% C; 6.48% H; 45.74% O;

Molverhältnis:

$$C : H : P : O = 3.1 : 9.1 : 1.0 : 4.0$$

Formel:



Versuch 17: Darstellung der Verbindung AlCl₃ · 1.5 OP(OCH₃)₃.

Zur ätherischen Lösung des OP(OCH₃)₃ wird eine ätherische AlCl₃-Lösung im Molverhältnis AlCl₃ : OP(OCH₃)₃ = 1 : 1 zugegeben. Der dabei ausfallende kristalline Niederschlag wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit durch eine G 4-Nutsche abgesaugt. Man wäscht mit wenig kaltem Äther nach und entfernt den anhaftenden Äther grösstenteils durch kurzzeitiges Anschliessen an die HV-Apparatur.

Ansatz:

AlCl ₃ mg	OP(OCH ₃) ₃ mg	Ausbeute mg	% d.Th. AlCl ₃ · 1.5 OP(OCH ₃) ₃ und OP(OCH ₃) ₃
1.155 (= 8.67 mMol)	1.212 (= 8.67 mMol)	1.555	79.0
1.160 (= 8.70 mMol)	1.216 (= 8.70 mMol)	1.698	85.0
1.222 (= 9.20 mMol)	1.287 (= 9.20 mMol)	1.776	84.5

Mittelwert: 82.5

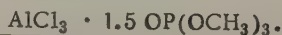
Analyse eines frisch abfiltrierten Niederschlages:

Substanz-
einwaage:

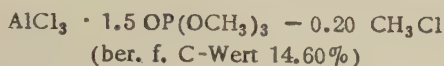
Analysenergebnis:

69.20 mg	Verbr. 4.14 ml 0.05 m ÄDTE =	5.60 mg Al
121.80 mg	152.8 mg AgCl =	37.80 mg Cl
5.30 mg	49.7 mg Molybdat =	0.72
7.387 mg	2.940 mg H ₂ O =	0.327 mg H
7.387 mg	3.930 mg CO ₂ =	1.070 mg C

Die errechneten Prozentgehalte von Al, P und Cl (S. 17) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis (S. 17) die Formel:



Prozentgehalt und Molverhältnis von C und H ergeben dagegen die Formel:



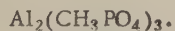
Die Ursache der einander widersprechenden Analysenergebnisse und der daraus abgeleiteten Zusammensetzungen werden (S. 18) erörtert.

Das nach der Behandlung im Hochvakuum bei der Temperatur von 150-190°C zurückbleibende Produkt hatte die

Zusammensetzung:

Substanz- einwaage:	Analysenergebnis:
90.00 mg	Verbr. 9.4 ml 0.05 m ÄDTE = 12.69 mg Al
6.10 mg	100.5 mg Molybdat = 1.46 mg P
3.182 mg	0.91 mg H ₂ O = 0.101 mg H
3.182 mg	1.103 mg CO ₂ = 0.276 mg C

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 18) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis für das konstante Endprodukt die Formel:



Der nach Behandlung im HV auftretende Substanzverlust betrug:

Einwaage: 179.8 mg

Auswaage: 106.0 mg

Verlust: 73.8 mg = 41.0 % (bez. auf 179.8 mg).

Der Wert für das abspaltbare CH₃Cl beträgt nach der S. 19 angegebenen Gleichung 45.4%. Die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Substanzverlust, sowie die Analyse des konstanten Endproduktes Al₂(CH₃PO₄)₃ bestätigen für das Anfangsprodukt die Formel: AlCl₃ · 1.5 OP(OCH₃)₃.

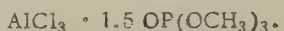
Versuch 18: Umsetzung von AlCl₃ mit OP(OCH₃)₃ im Molverhältnis
AlCl₃ : OP(OCH₃)₃ = 2 : 1.

Unter Beibehaltung der im Versuch 17 beschriebenen Arbeitsweise bringt man 1166.2 mg (= 8.35 mMol) OP(OCH₃)₃ mit 2290 mg (= 16.7 mMol) AlCl₃, in 30 ml abs. Äther gelöst, zur Reaktion. Nach Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Äther und kurzzeitigem Anschliessen an die HV-Apparatur beträgt für das Kristallisat die Ausbeute 846.5 mg = 44.4% d.Th. (bezogen auf Produkt 1 : 1.5 und OP(OCH₃)₃).

Die analytische Untersuchung des Anfangsadduktes lieferte folgende Werte:

Substanz- einwaage:	Analysenergebnis:
48.20 mg	Verbr. 2.82 ml 0.05 m ÄDTE = 3.82 mg Al
97.00 mg	116.8 mg AgCl = 28.89 mg Cl
6.30 mg	60.2 mg Molybdat = 0.872 mg P

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 19) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis (S. 19) die Formel:



Dieses Produkt wurde nun im Hochvakuum auf 150-180°C (Al-Block) erhitzt. Die Analyse des Rückstandes erbrachte folgende Werte:

Substanz- einwaage:	Analysenergebnis:
70.20 mg	Verbr. 7.38 ml 0.05 m ÄDTE = 9.98 mg Al
5.10 mg	85.5 mg Molybdat = 1.244 mg P
5.28 mg	1.62 mg CO ₂ = 0.433 mg C
5.28 mg	1.40 mg H ₂ O = 0.173 mg H

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 19) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis in erster Näherung die Formel:



Der nach Behandlung im HV auftretende Substanzverlust betrug:

Einwaage:	221.9 mg
Auswaage:	<u>115.8 mg</u>
Verlust:	106.1 mg = 48.0% (bez. auf 221.9 mg).

Versuch 19: Umsetzung von AlCl₃ mit OP(OCH₃)₃
 im Molverhältnis AlCl₃ : OP(OCH₃)₃ = 1 : 2.

Bei einem Umsatz von 1193 mg (= 8.55 mMol) OP(OCH₃)₃ mit 570 mg (= 4.27 mMol) AlCl₃, in 10 ml Äther gelöst, erhält man eine ölige, schleimige Lösung, aus der sich beim Stehen 2 Phasen bilden. Aus der unteren dickflüssigen Phase erhält man nach Abtreiben des Lösungsmittels im Vakuum einen schaumig-voluminösen, weissen Rückstand. Dieser fällt jedoch sehr schnell in sich zusammen und ergibt nach einiger Zeit eine viskose Flüssigkeit. Aus ihr konnte kein definierbares Produkt erhalten werden. Die Untersuchung der oberen, leichter beweglichen Phase blieb ebenfalls erfolglos.

7. Addition von o-Phosphorsäure OP(OH)_3 an Aluminiumchlorid AlCl_3

Versuch 20: Darstellung der o-Phosphorsäure OP(OH)_3 .

Arbeitsweise: 40-50 ml einer käuflichen (Fa. E. Merck, Darmstadt), mindestens 84.5prozentigen o-Phosphorsäurelösung engt man im 100 ml Kolben auf dem Wasserbad und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Syrupkonsistenz ein. Hierauf verbindet man den Kolben mit der HV-Apparatur und erwärmt den Inhalt 1 Stunde lang auf 70-80°C. Den verschlossenen Kolben kühlt man durch Eintauchen in flüssige Luft rasch ab, wobei der zähe Inhalt augenblicklich erstarrt. Erst beim langsamen Auftauen entsteht die o-Phosphorsäure in schönen, langen Nadeln, die, wiederum ca. 12 Stunden lang an die HV-Apparatur angeschlossen, in vollständig trockener Form erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt betrug 42.4°C (Lit. 42.35°C).

Die in der Literatur beschriebenen und meist sehr zeitraubenden Darstellungsmethoden der kristallisierten o-Phosphorsäure konnten somit umgangen werden ^{1) 2)}.

Versuch 21: Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP(OH)}_3$.

Zu 5 ml einer ätherischen Lösung von 372.0 mg (= 3.8 mmol) OP(OH)_3 gibt man 10 ml einer ätherischen Lösung von 508.0 mg (= 3.8 mmol) AlCl_3 . Der dabei ausfallende kristalline Niederschlag wird unter trockener Stickstoffatmosphäre durch eine G 4-Nutsche abgesaugt. Man wäscht mit eiskaltem Äther nach und entfernt das anhaftende Lösungsmittel grösstenteils durch kurzzeitiges Anschliessen an die HV-Apparatur.

Ausbeute: 606.0 mg = 85% d.Th. (bez. auf Produkt $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{OP(OH)}_3$ und OP(OH)_3).

Analyse eines frisch abfiltrierten Niederschlages:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

61.8 mg	Verbr. 4.51 ml 0.05 m ÄDTE =	6.09 mg Al
4.9 mg	57.3 mg Molybdat =	0.832 mg P
140.3 mg	94.4 mg AgCl =	23.30 mg Cl

Die daraus errechneten Prozentgehalte von Al und P (S. 21) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis ungeachtet des zu niedrig gefundenen Chlorgehaltes für das Addukt die Formel:



¹⁾ W.A. Ross u.a.: J.A.C.S. **47**, 2165 (1925).

²⁾ A. Simon und G. Schulz: Z.anorg.Chem. **242**, 313 (1939).

Das nach Behandlung im Hochvakuum bei der Temperatur von 150°C zurückbleibende Produkt hatte die Zusammensetzung:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

79.5 mg	Verbr. 9.4 ml 0.05 m ÄDTE	= 12.7 mg Al
3.8 mg	71.5 mg Molybdat	= 1.035 mg P

Beim Nachweis auf Chlor entstanden nur sehr schwach getrübe Lösungen.

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 22) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis die Formel:



Der nach der Behandlung im Hochvakuum bei 150°C auftretende Substanzverlust betrug: Einwaage: 113.2 mg

Auswaage: 72.2 mg

Verlust: 41.0 mg = 36.2% (bez. auf 113.2 mg).

Der Wert für das abspaltbare HCl beträgt nach der S. 22 angegebenen Gleichung 39.2%. Die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Substanzverlust bestätigen zusammen mit der Analyse des konstanten Endproduktes $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ für das Anfangsprodukt die Formel $\text{AlCl}_3 \cdot 1.5 \text{ OP}(\text{OH})_3$.

Versuch 22: Umsetzung von o-Phosphorsäure mit Aluminiumchlorid
im Molverhältnis $\text{AlCl}_3 : \text{OP}(\text{OH})_3 = 1.5 : 1$.

Lässt man zu 5 ml einer abs. ätherischen Lösung von 214.0 mg (= 2.18 mMol) $\text{OP}(\text{OH})_3$ langsam 10 ml einer abs. ätherischen Lösung von 402.0 mg (= 3.0 mMol) AlCl_3 zutropfen, so erhält man ebenfalls einen weissen, grobkristallinen Niederschlag. Man filtriert diesen unter trockener Stickstoffatmosphäre durch eine G 4-Nutsche ab, wäscht mit eiskaltem Äther nach und entfernt das anhaftende Lösungsmittel grösstenteils durch kurzzeitiges Anschliessen an die HV-Apparatur.

Ausbeute: 435.0 mg = 87.8% d.Th. (bez. auf $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{OH})_3$ und $\text{OP}(\text{OH})_3$).

Analyse eines frisch abfiltrierten Niederschlages:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

81.5 mg	Verbr. 7.11 ml 0.05 m ÄDTE	= 9.62 mg Al
103.0 mg	29.2 mg AgCl	= 7.21 mg Cl
6.1 mg	58.3 mg Molybdat	= 0.845 mg P

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 23) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis ungeachtet des verschwindend kleinen Chlorgehaltes von 7% gegenüber dem berechneten Wert von 46.0%, für das Addukt die Formel:



Das nach Behandlung im Hochvakuum bei der Temperatur von 100-200°C (vgl. S. 23) zurückbleibende Produkt hatte die Zusammensetzung:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

82.9 mg

Verbr. 13.62 ml 0.05 m ÄDTE = 18.5 mg Al

5.7 mg

98.0 mg Molybdat = 1.44 mg P

Der Nachweis auf Chlor war negativ.

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 23) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis die Formel:



Der nach der Behandlung im Hochvakuum bei der Temperatur von 180-200°C auftretende Substanzverlust betrug:

Einwaage: 166.5 mg

Auswaage: 90.1 mg

Verlust: 76.4 mg = 45.8% (bez. auf 166.5 mg).

Der Wert für das abspaltbare HCl beträgt nach der S. 24 angegebenen Gleichung 47.8%. Die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Substanzverlust bestätigt zusammen mit der Analyse des konstanten Endproduktes AlPO_4 für das Anfangsprodukt die Formel $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OP}(\text{OH})_3$.

II. Verhalten von Aluminiumwasserstoff AlH_3 gegenüber Phosphortrichlorid PCl_3

1. Beschreibung der Analysenverfahren

a) Phosphor

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors der festen Phosphorwasserstoffe ist es aus Gründen der teilweisen Flüchtigkeit dieser Verbindungen zweckmässig, den Aufschluss in einem Bombenrohr und mit einem bromhaltigen H_2SO_4 - HNO_3 - Gemisch durchzuführen. Die Fortführung der Bestimmung erfolgt darnach entsprechend der von H. LIEB und O. WINTERSTEINER (S. 33) ausgearbeiteten Mikromethode.

b) Wasserstoff

Die quantitative Wasserstoffbestimmung fester Phosphorwasserstoffe erfolgt durch Verbrennung dieser Substanzen. Das Verbrennungsrohr wird zur Hälfte mit frisch reduziertem Kupfer angefüllt. Der Phosphor, welcher bei der Verbrennungstemperatur entweicht, verbindet sich sehr leicht mit dem Kupfer zu blauem Kupferphosphid, während sich der Wasserstoff mittels CO_2 in das angeschlossene Azotometer spülen lässt, wo er über 50proz. KOH aufgefangen wird.

c) Aluminium und Chlor

Aluminium und Chlor wurden nach den S. 33 angegebenen Analysenverfahren bestimmt.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

a) Allgemeines

Die für die Umsetzungen verwendeten ätherischen Lösungen von AlH_3 wurden jedesmal durch Zusammengeben stöchiometrischer Mengen LiAlH_4 und AlCl_3 in abs. ätherischer Lösung frisch bereitet ¹⁾. Das benötigte Lithiumalanat wurde aus fein vermahlenem LiH und AlCl_3 dargestellt ²⁾.

¹⁾ A.E. Finholt, A.C. Bond jun. und H.J. Schlesinger: J.A.C.S. 69, 1199 (1947).

²⁾ G. Schrauzer: Diplomarbeit, München 1956.

b) Darstellung von LiAlH_4

Ausgangsmaterial: LiH , grobkörnig, wurde in einer Kugelmühle staubfein vermahlen. AlCl_3 fand als Präparat der Fa. Merck, Darmstadt, Verwendung.

Apparatur: 2 Ltr.-Dreihalskolben, Tropftrichter, Hg-Rührer, Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr.

Bildungsreaktion: $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiCl}$ (16)

Durchführung: 45 g fein vermahlenes LiH werden in 200 ml abs. Äther aufgeschlämmt. Zu diesem Gemisch gibt man unter Kühlung 21 g AlCl_3 , in 60 ml Äther gelöst, in einer Portion zu. Nach Beendigung der meist kräftigen Reaktion fügt man 135 g AlCl_3 , in 400 ml abs. Äther gelöst, tropfenweise hinzu.

Ausbeute: 620 ml 0.90 molare LiAlH_4 -Lösung. Durch Übergiessen des abfiltrierten LiCl mit 350 ml abs. Äther konnten weitere 350 ml einer 0.43 molaren LiAlH_4 -Lösung erhalten werden.

c) Darstellung von AlH_3

Bildungsreaktion: $3 \text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 4 \text{AlH}_3 + 3 \text{LiCl}$ (17)

Zur Darstellung von Aluminiumwasserstoff wurde eine ätherische LiAlH_4 -Lösung mit einer abs. ätherischen AlCl_3 -Lösung gemäss Gleichung (17) umgesetzt. Nach Abfiltrieren des ausfallenden Niederschlages von LiCl wurde die überstehende AlH_3 -Lösung unter Luftabschluss abdekantiert und sofort weiter verwendet. Die Gehaltsbestimmung der LiAlH_4 - und AlH_3 -Lösung erfolgte durch komplexometrische Bestimmung des Aluminiums.

25 ml einer 0.352 molaren abs. ätherischen Lösung von LiAlH_4 setzt man unter Luftabschluss mit 2.93 mMol (= 391 mg) AlCl_3 , in 30 ml abs. Äther gelöst, langsam um. Nach Absetzen des entstandenen LiCl und Abtrennen der ätherischen Lösung ergab die Gehaltsbestimmung:

1 ml Lösung - Verbrauch: $3.32 \text{ ml } 0.05 \text{ m } \ddot{\text{A}}\text{DTE} = 4.47 \text{ mg Al}$
 $= 4.98 \text{ mg AlH}_3.$

Die AlH_3 -Lösung ist 0.166 molar.

3. Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis $\text{AlH}_3 : \text{PCl}_3 = 1 : 1$

50 ml einer frisch hergestellten 0.166molaren abs. ätherischen AlH_3 -Lösung (= 8.30 mMol) friert man bei der Temperatur der flüssigen Luft ein und kondensiert im HV 1.135 g (= 8.27 mMol) gereinigtes PCl_3 auf. Beim Auftauen beobachtet man unter mässiger Gasentwicklung die allmähliche Bildung eines hellgelben bis orangebraunen, dünnflockigen Niederschlages. Diesen filtriert man ab, wäscht mit Äther nach und trocknet ihn nach vorheriger Behandlung mit Wasser durch Nachwaschen mit Alkohol und Äther. Er besitzt einen sehr starken Geruch nach Phosphorwasserstoffen.

Ausbeute: 261.5 mg = 89.5% (bez. auf ber. Menge PH_3).

Aus dem ätherischen Filtrat erhält man nach Einengen einen graubraunen Rückstand mit einer Ausbeute von 1440 mg.

4. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Untersuchung des hellgelben, meist aber orange gefärbten, festen und spezifisch leichten Reaktionsproduktes lieferte folgendes Ergebnis:

Beim Erhitzen an der Luft auf

200°C erfolgt Entzündung; es hinterbleibt ein aufgeblähter Rückstand.				
600°C schwarzer Rückstand;	42.9%,	bez.	auf	eingesetzte Menge.
800°C grauschwarzer Rückstand;	35.3%,	"	"	"
1000°C weisser Rückstand;	27.9%,	"	"	"

Beim Erhitzen im Hochvakuum vertieft sich die Farbe des Produktes. Von

100°C an geht die gelbe Farbe in orange bzw. braungelb, bei
160-200°C in rotgelb bis tieforange und bei
250-350°C in zinnober- bis dunkelrot über.

Bei über 400°C entstehen farblose bis hellgelbe Tröpfchen, die sich an den kälteren Teilen des Verbindungsrohrs zur HV-Apparatur niederschlagen. Die Analyse des Destillates ergab einen Phosphorgehalt von 99.67%.

Erhitzt man schliesslich den Rückstand im HV längere Zeit auf über 400°C, so verschwindet seine tiefröte Farbe, und man erhält einen rein weissen, feinkörnigen Rückstand mit einer Ausbeute von 6.35% (bez. auf eingesetzte Menge hellgelbes Produkt) und mit einem Phosphorgehalt von 29%.

Dieser unerwartete Befund, wonach aus P_2H ein Produkt mit 29% Phosphor entsteht, wird in seiner Richtigkeit durch die Feststellung von A. STOCK u.a.¹⁾

¹⁾ A. Stock, W. Böttcher und W. Lange: Ber. 42, 2841 (1909)

bestätigt. Auf Grund der sehr wechselnden Zusammensetzung des bei der Reaktion von PCl_3 mit PH_3 entstehenden festen, gelben Phosphorwasserstoffs nehmen Verf. an, dass dieser entweder mit Phosphor oder vielleicht mit anderen ihn im Phosphorgehalt übertreffenden Phosphorwasserstoffen gemengt sei.

Dabei könnte man sich noch vorstellen, dass diese Phosphorwasserstoffe mit dem höheren Phosphorgehalt aus dem bei der Reaktion des AlH_3 mit PCl_3 primär entstehenden Phosphorwasserstoff nach Art einer Disproportionierung neben solchen mit niederem Phosphorgehalt gebildet werden.

In Übereinstimmung damit befindet sich auch die von H. ROSE und R. MAHN¹⁾ im Jahre 1869 mitgeteilte Beobachtung, nach der bei der Reaktion von PCl_3 mit PH_3 neben HCl auch Phosphor entsteht.

In Mischungen von verdünntem Alkali mit Aceton löst sich der feste, gelbe Phosphorwasserstoff mit tiefroter Farbe. Mit Wasser Piperidin (1 : 1) entsteht ebenfalls eine tiefrohe Lösung. Mit wasserfreiem Piperidin erhält man dagegen schwarze, spröde Produkte, für die in der Literatur²⁾ die Formel: $\text{P}_{12}\text{H}_6(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_3$ angegeben wird.

Analyse des gelben Reaktionsproduktes:

Phosphor:	Substanzeinwaage:	12.75 mg
	Molybdat :	853.50 mg
Wasserstoff:	Substanzeinwaage:	4.421 mg
		0.885 ml H_2 , 27.5°C, 725 mm.

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 30) ergeben zusammen mit dem Molverhältnis die Formel:



Da die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen mit denen von A. STOCK u.a.³⁾ am festen, gelben Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 übereinstimmen, ist die Identität beider Verbindungen gegeben.

Beim längeren Stehen der Substanz im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und P_2O_5 verändern sich die Werte wie folgt:

Phosphor:	Substanzeinwaage:	8.055 mg
	Molybdat :	548.0 mg
Wasserstoff:	Substanzeinwaage:	4.94 mg
		0.358 ml H_2 , 27.5°C, 724 mm.

1) H. Rose und R. Mahn: Jenaische Z. Med. Natw. 5, 158 (1869)

2) R. Abegg: Handbuch d. anorg. Chem. III, 3, S. 392.

3) A. Stock, W. Böttcher und W. Lange: Ber. 42, 2847 (1909).

Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 30) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis in erster Näherung die Formel:



Die Gegenwart des Phosphorwasserstoffs P_2H_4 verriet sich durch die Selbstentzündlichkeit des bei der Reaktion gebildeten Phosphingasgemisches.

Der bei der Reaktion des AlH_3 mit PCl_3 entstehende gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3 liess sich durch seine starke reduzierende Eigenschaft gegenüber $AgNO_3$, seinen unangenehmen Geruch, die Reaktion mit 1.5proz. $HgCl_2$ -Lösung zu festem, gelben $P(HgCl)_3$ und nicht zuletzt durch die Entstehung des festen Phosphorwasserstoffs P_2H infolge Reaktion mit dem PCl_3 erkennen.

Zur Identifizierung des aus dem ätherischen Filtrat erhaltenen graubraunen Rückstandes (S. 56) wurde dieser zunächst durch HV-Destillation gereinigt. Bei $112-117^\circ C$ (Al-Block) erhält man ein weisses, in Nadeln kristallisierendes, stechend riechendes Destillat (Lit. für $AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ $Kp_{11} \text{ mm} = 147^\circ C$)¹⁾.

Ausbeute: Rohprodukt: 1440 mg = 84.6% (bez. auf ber. Menge Ätherat).
Destillat : 785 mg = 45.6% d.Th.
= 54.4% (bez. auf Rohprodukt).

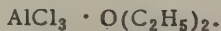
Analyse des Destillates:

Substanz-
einwaage:

Analysenergebnis:

126.2 mg	Verbr. 12.4 ml 0.05 m ÄDTE = 16.78 mg Al
103.0 mg	217.0 mg AgCl = 53.70 mg Cl
3.487 mg	2.90 mg CO_2 = 0.806 mg C
3.487 mg	1.38 mg H_2O = 0.170 mg H

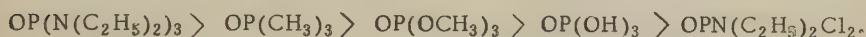
Die daraus errechneten Prozentgehalte (S. 31) ergeben zusammen mit dem Mol-verhältnis (S. 31) die Formel:



¹⁾ P. Urech und R. Sulzberger: Helv. Chim. Acta. 27, 1328 (1944).

D. Zusammenfassung

- I. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Zusammenhang mit der Aufgabe einer Nachbildung der Silikone durch Al-O-P-Verbindungen die Donatoreigenschaft verschiedener Phosphoroxkörper X_3PO untersucht, wobei die Zusammenhänge zwischen der Polarität und der Donatoreigenschaft der P=O-Gruppe einerseits und dem induktiven Effekt der Liganden andererseits diskutiert werden. Aus dem thermischen Verhalten und der molekularen Zusammensetzung der Additionsverbindungen, die durch Reaktion der tert. Phosphinoxyde X_3PO mit Aluminiumchlorid $AlCl_3$ erhalten werden konnten, ergab sich folgende Reihe abnehmender Donatoreigenschaft:



Für das Ergebnis sind folgende 3 Beziehungen verantwortlich:

- 1) Die Donatoreigenschaft des Sauerstoffs der P=O-Gruppe in Phosphoroxkörpern X_3PO ist eine Funktion des elektronenentziehenden, induktiven Effekts der Liganden X; wenn dieser zunimmt, verringert sich die Donatoreigenschaft des Sauerstoffs und als Folge davon die Stabilität der Addukte $X_3PO \cdot AlCl_3$.
- 2) Der induktive Effekt der Liganden X nimmt zu, wenn
 - a) die Elektronegativität der Ligand-Zentralatome zunimmt und
 - b) durch kleinere Ligandvolumina die Entfernungen der Ladungsschwerpunkte von X und P abnehmen.
- 3) Der induktive Effekt der Liganden X nimmt ab, wenn diese
 - a) aus Gruppen mit basenstarkem Effekt bestehen (z.B. $X = CH_3$) oder
 - b) Zentralatome mit freien Elektronenpaaren enthalten, die sich am Bindungssystem beteiligen (z.B. $X = OCH_3$).

In beiden Fällen a) und b) nimmt mit der Polarität der P=O-Gruppe die Donatorkraft des Sauerstoffs und die Stabilität der Addukte $X_3PO \cdot AlCl_3$ zu.

- II. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 mit Phosphortrichlorid PCl_3 untersucht. Es konnte dabei weder ein Anlagerungsprodukt $H_3Al \cdot PCl_3$ noch ein entsprechendes Folgeprodukt mit einer Al-P-Bindung erhalten werden. Die Reaktion führte vielmehr ausschliesslich zu Phosphorwasserstoff-Gemischen einerseits und Aluminiumchlorid andererseits:



Umsetzungen von AlH_3 mit POCl_3 und von LiAlH_4 mit PCl_3 bzw. POCl_3 ergaben nach orientierenden Versuchen die gleichen Reaktionsprodukte: AlCl_3 und Phosphorwasserstoffgemische von P_2H_4 und P_2H_2 .

Lebenslauf

Ich wurde als Sohn der Kaufmannseheleute Alfons und Felizitas Hastreiter am 4. Juli 1923 in Furth im Wald geboren.

Nach vier-klassigem Besuch der Volksschule trat ich 1934 in die Oberschule für Jungen in Cham ein. Im Juli 1942 erfolgte meine Einberufung zur Wehrmacht. Im Einsatz an verschiedenen Kriegsschauplätzen wurde ich viermal verwundet. Nach Entlassung aus der Kriegsgefangenschaft nahm ich im Jahre 1949 das Chemie-Studium auf. Die Diplomchemiker-Hauptprüfung legte ich im Juli 1953 an der Universität München ab. Von August 1953 bis Oktober 1955 fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grassmann an der Forschungsstelle für Eiweiss und Leder in Regensburg meine Diplomarbeit an.

Die anschliessende Industrietätigkeit unterbrach ich im März 1957, um unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg mit der Durchführung meiner Doktor-Arbeit zu beginnen.

